



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 401 790
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 90110703.7

⑮ Int. Cl. 5: B01F 17/00, C09C 3/00,
D21H 17/67, D21H 19/44

⑭ Anmeldetag: 06.06.90

⑯ Priorität: 06.06.89 DE 3918461
19.12.89 DE 3941936

⑰ Anmelder: Plüss-Staufer AG

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.12.90 Patentblatt 90/50

CH-4665 Oftringen(CH)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑰ Erfinder: Buri, Matthias
Mätteliweg 20
CH-4852 Rothrist(CH)
Erfinder: Frey, Daniel
Warthburgstrasse 7
CH-4663 Aarburg(CH)

⑰ Vertreter: Reinhard, Skuhra, Weise
Friedrichstrasse 31
D-8000 München 40(DE)

⑯ Hochkonzentrierte wässrige Suspension aus Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten.

⑯ Eine wässrige Suspension aus Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten mit einem Feststoffgehalt ≥ 60 Gew.%, wobei das Mineral bzw. der Füllstoff bzw. das Pigment mit einem oder mehreren Dispergiernmitteln dispergiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiernmittel einen oder mehrere amphotere Polyelektrolyten und/oder kationische Polyelektrolyten und/oder amphotere kationische Polyelektrolyten und/oder amphotere anionische Polyelektrolyten und/oder teilweise neutralisierte anionische Polyelektrolyten und/oder teilweise neutralisierte amphotere anionische Polyelektrolyten enthält, wobei der Füllstoff und/oder das Pigment und/oder die Mineralteilchen eine gegen außen neutrale oder positive Ladung tragen.

Weiterhin wird ein Verfahren offenbart, wobei ein Teil der erfundungsgemäßen Polyelektrolyten vor dem Vermahlen, ein Teil während des Vermahlens und ein Teil nach dem Vermahlen zugegeben werden. Erfundungsgemäß können Vermahlung und Dispergierung in einem einzigen Arbeitsschritt vorgenommen werden.

EP 0 401 790 A2

Hochkonzentrierte wässrige Suspension aus Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Suspension aus Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten mit einem Feststoffgehalt ≥ 60 Gew.%, bezogen auf das trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment, wobei das Mineral bzw. der Füllstoff bzw. das Pigment mit einem oder mehreren Dispergiermitteln dispergiert ist.

Unter "positive Ladungen" ist nachfolgend zu verstehen, daß die Partikel auf ihrer Oberfläche ein positives Zeta-Potential aufweisen (vgl. P. Ney "Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen", Applied Mineralogy 6, Springer Verlag, Wien, New York 1973, insbesondere Seite 22 ff.). Analoges gilt für die "negativen Ladungen", wie sie z. B. bei der Zellulosefaser und anionisch stabilisierten Suspensionen auftreten. Für die neutralen "Ladungen", bezogen auf die Teilchen, gilt, daß sich gegen außen die negativen und positiven Ladungen gegenseitig aufheben. Der isoelektrische Punkt muß nicht bei pH = 7 liegen. Der isoelektrische Punkt von Teilchenoberflächen und amphoteren Polyelektrolyten und/oder deren Salzen, Teilsalzen und/oder Vollsalzen liegt bei dem pH-Wert, bei welchem sich die positiven und negativen Ladungen gegen außen gegenseitig neutralisieren.

Unter neutralen Monomereinheiten sind im Rahmen der Erfindung Monomereinheiten zu verstehen, die keine dissoziierbaren Gruppen (wie z.B. die -COOH Gruppe) enthalten, z. B. Ethylengruppen.

Die nach außen geladenen und nach außen neutralen Polyelektrolyten der Erfindung werden bei der vorstehenden Anmeldung durch die Anzahl der positiven bzw. negativen Gruppen im Polymer definiert. Bei den amphoteren gegen außen neutralen Polyelektrolyten ist demnach die Anzahl positiven Ladungen in den kationischen Monomereinheiten gleich der Anzahl der negativen Ladungen in den anionischen Monomereinheiten. Bei den amphoteren kationischen Polyelektrolyten tragen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen. Bei den amphoteren anionischen Polyelektrolyten tragen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen.

Dies bedeutet jedoch nicht, daß beispielsweise bei einem Überschuß an positiven Ladungen der Polyelektrolyt automatisch elektrisch positiv ist. Dies deshalb, weil die "Säurestärke" und die "Basenstärke" je unterschiedlich sein können. So kann z.B. ein amphoterer Polyelektrolyt mit gleich vielen positiven und negativen Gruppen elektrisch entweder positiv oder negativ oder neutral sein. Dies gilt entsprechend auch für die amphoteren kationischen Polyelektrolyten und die amphoteren anionischen Polyelektrolyten. Durch Verschiebung des pH-Werts ist die Dissoziation der "Säure- respektive Basegruppen" beeinflußbar. Insbesondere bei pH-Werten zwischen 5 und 10 können die erfindungsgemäßen Polyelektrolyten folgende Ladungszustände nach außen aufweisen :

		pH 5-10 amphoterer kationischer Polyelektr.		amph. leicht kati. Polyele.	amph. leicht anio. Polyele.	
		+	+	+	+	
		neutral	neutral	neutral	neutral	
35	A	+	+	+	+	
		neutral	neutral	neutral	neutral	
		-	-	-	-	
40	B	+	+	+	-	
		=		überwiegt	überwiegt	
		-		etwas	etwas	
				-	+	
45	C	+	+	+	+	
		oder			oder	
		neutral			neutral	
50	A	=	Möglichkeit der elektrischen Ladung nach außen			
	B	=	Anzahl der geladenen Monomereinheiten			
	C	=	Ladung der Teilchen			

Auch die Neutralisation der negativen Gruppen mit ein-und/oder zwei- und/oder dreiwertigen Kationen beeinflußt deren Dissoziationsgrad und somit den Ladungszustand nach außen.

Anionisch stabilisierte, calciumhaltige Mineralien wie Calciumcarbonat, Dolomit etc. werden üblicherweise durch Mahlen mit anionischen Polyacrylaten, wie z.B. in den Patenten EP 0 100 947 oder FR 820806 beschrieben, hergestellt. Bei diesem Patent wird offenbart, daß bei anionisch stabilisierten Suspensionen teilneutralisierte Polyacrylsäuren bessere Viskositätsstabilitäten ergeben als vollneutralisierte. Der offenbarte

5 Bereich der Neutralisation liegt zwischen 40 und 96 % Neutralisation, dies führt in der erfindungsgemäßen kationischen Suspension nicht zu befriedigenden Resultaten.

Aus den offenbarten Beispielen in FR 820 806 geht hervor, daß eine Neutralisation von < 50 % nicht zum Ziel führt, sondern daß 60 - 70 % Neutralisationsgrad das Optimum darstellt. Die Mineralien können auch, wie in der EP 0 256 312 beschrieben, mit amphoteren Dispergiermitteln in Suspension gebracht

10 werden. Bei den in dieser Vorveröffentlichung offenbarten amphoteren Polyelektrolyten liegt der isoelektrische Punkt stark im sauren pH-Bereich, so daß sie für die erfindungsgemäßen Pigment- und/oder Füllstoff- und/oder Mineralsuspensionen nicht geeignet sind. Zudem sind nur amphotere Polyelektrolyten erwähnt, welche in ihrer molaren Monomerzusammensetzung überwiegend anionische Monomere enthalten. Die Partikel gemäß diesem Stand der Technik weisen eine negative Ladung auf ihrer Oberfläche auf.

15 Für manche Anwendungen ist die anionische Stabilisierung jedoch nicht erwünscht. Es wäre vielmehr sinnvoll, eine Aufschämmung mit neutral oder positiv geladenen Partikeln einzusetzen. Wenn Calciumcarbonat, beschichtet mit dem anionischen Dispergiermittel, als Füllstoff in der Papierindustrie eingesetzt wird, ist es notwendig, den negativ geladenen Füllstoff mit kationischen Retentionsmitteln an die, durch Carboxylgruppen von Natur her negativ geladene, Papierfaser zu binden.

20 Bei der Neutralisierung und Flockung der negativ geladenen Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigmentteilchen mit dem Ziel, möglichst hohe Füllgrade und gute Füllstoffretentionen im Papier zu erzielen, kann zugleich auch die negativ geladene Papierfaser mit geflockt werden, was zu einer schlechteren Papierformation und dadurch zu einer unregelmäßigeren Durchsicht des Papiers führen kann. Bei dem heutigen Stand der Technik ist dieser negative Effekt kaum zu umgehen. Daher werden heute noch 25 mehrheitlich trockengemahlene, pulverförmige Produkte in der Papiererzeugung eingesetzt, die nur schwach negative oder gegen außen neutrale oder schwach positive Oberflächenladungen aufweisen.

Bei den trocken gemahlenen Produkten sind jedoch die notwendigen Feinheiten nur sehr schwer herstellbar. Zudem ergeben Pulver das Problem der Staubentwicklung.

30 Durch Dispergieren hergestellte kationisch stabilisierte Mineral-und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspensionen:

35 Kationisch stabilisierte, d.h. auf der Oberfläche positiv geladene, partiell calciumhaltige Minerale wie Calciumcarbonat, Dolomit usw. werden üblicherweise durch Dispergieren in Wasser mit neutralen und/oder kationischen Schutzzolloiden und/oder kationischen Dispergiermitteln (vgl. die Offenlegungsschriften DE 37 07 221 und DE 37 30 833) oder durch Dispergieren mit einer Kombination aus einem voll neutralisierten anionischen und einem kationischen Dispergiermittel, wie im Europapatent 0 278 602 A 1 beschrieben, hergestellt, wobei beim zuletztgenannten soviel kationisches Polymer verwendet wird, daß die Teilchen in 40 der Suspension eine positive Ladung besitzen.

In der EP 0 278 602 wird ebenfalls Polyacrylsäure offenbart. Reine, nicht neutralisierte Polyacrylsäure ist ungeeignet, da sie bei + 20 °C bereits zu kristallisieren beginnt und somit nicht mehr dosierbar ist. Wenn Kristallisation einmal eingetreten ist, muß die Polymerlösung auf 100 °C aufgeheizt werden, damit die Kristalle wieder aufgelöst werden.

45 Im Winter und in kälteren Regionen ist eine Produktion mit nicht neutralisierten Polyacrylsäuren undenkbar. Diese Verfahren haben den Nachteil, daß der Zerkleinerungsprozeß, also das Mahlen, und das Dispergieren in getrennten Schritten vorgenommen werden müssen. Nach dem Stand der Technik bestehen folgende Möglichkeiten:

50 a) - das calciumhaltige Gestein wird auf trockenem Wege zerkleinert, um auf die notwendige Feinheit zu gelangen. Die Feinheit, die auf diesem Wege erreicht werden kann, ist limitiert. Reagglomeration durch van-der-Waals-Kräfte verhindern weitgehend ein Aufmahlen auf hohe Feinheiten. In einem separaten Schritt wird anschließend mit den vorstehend genannten Dispergiermitteln dispergiert.

55 b) - das calciumhaltige Gestein wird auf nassem Wege bei tiefem Feststoffgehalt (ca. 30 Gew.%) ohne Mahl- und Dispergiermittel gemahlen und muß über Filterpressen, durch Zusatz von Flockungsmitteln oder über Zentrifugen auf die gewünschte Konzentration gebracht werden. In einem separaten Schritt wird anschließend mit den vorstehend genannten Dispergiermitteln dispergiert.

c) - das calciumhaltige Mineral wird auf nassem Wege mit anionischen Dispergiermitteln auf die gewünschte Feinheit gemahlen, getrocknet und anschließend mit den vorstehend genannten kationischen

Polyelektrolyten und/oder Schutzkolloiden wieder redispersiert. Bei der Trocknung entstehen Aggregate, die sich nicht wieder voll desaggregieren lassen, d.h. es resultiert eine geringere Feinheit als ursprünglich. Das beim Trocknen nicht zerstörte anionische Dispergiermittel kann zudem den anschließenden Dispergierprozeß stören und einen Mehrverbrauch an kationischem Polyelektrolyt bewirken.

5 Die Viskositätsstabilität über längere Zeit ist bei den genannten Herstellungsverfahren a - c nicht gegeben.

Die Herstellung der Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspension muß dadurch zwangsläufig beim Verbraucher oder in der näheren Umgebung des Verbrauchers stattfinden und verdirbt in kurzer Zeit durch starken Viskositätsanstieg oder Sedimentation. Eine Viskositätssenkung durch Verdünnen ist in 10 vielen Fällen nicht möglich, da die hohe Konzentration für die Weiterverarbeitung, z.B. in Streichfarben in der Papierindustrie, von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Durch Mahlen erzeugte kationisch stabilisierte Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspensionen:

15 In jüngster Zeit sind Bemühungen im Gange, kationisch stabilisierte, partiell calciumhaltige Füllstoffe durch Mahlen bei tiefen Feststoffgehalten herzustellen, wie dies im Vortrag von Loreen Goodwin, Columbia River Carbonates, gehalten am TAPPI Papermaker, April 89 in Washington DC., erläutert wurde.

20 Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß der Feststoffgehalt auf 45 - 50 Gew.% limitiert ist. Bei höheren Konzentrationen sind die Viskositäten derart hoch, daß die Suspensionen nicht mehr verarbeitbar sind.

25 Die Viskositätsstabilität über längere Zeit ist nicht gegeben. Bedingt durch den tiefen Feststoffgehalt neigt die Suspension stark zum Absetzen, und sie ist dadurch nicht lagerstabil. Die Transportkosten, bezogen auf das Trockenprodukt, sind bei 45 Gew.-%-igen Suspensionen ca. 50 % teurer als bei 70 Gew.-%-igen Suspensionen. Zudem sind beim Produzenten und beim Verbraucher je ca. 50% mehr Lagerkapazität notwendig.

30 In der EP 0 104 904 wird eine wässrige Aufschämmung mineralischer Partikel mit einem Feststoffgehalt von wenigstens 40 Gew.% beschrieben. Diese Aufschämmung enthält kationische und amphotere Polyelektrolyte mit Stickstoff-enthaltenden Gruppen, wobei aus der hier gemachten Offenbarung für den Durchschnittsfachmann nicht hervorgeht, was "amphoterer Polyelektrolyt" bedeutet. Eher wird man durch die einzige erwähnte amphotere Verbindung irregeführt, da diese keinen ersichtlichen amphoteren Charakter aufweist. Sowohl DMADAAC (Dimethyldiallylammmoniumchlorid) wie Acrylamid, welche bei dem als amphoteric bezeichneten Copolymer verwendet wurden, sind von ihrer Struktur her ausschließlich kationisch.

35 Bei den wässrigen Aufschämmungen wird eine Sedimentation der dispergierten Mineralpartikel über 3 - 7 Tage in Kauf genommen, was bei einem Schiffstransport von z.B. Skandinavien nach England über 4 - 7 Tage undenkbar ist, und ein Entleeren großer Schiffe, wie sie heute eingesetzt werden für Transporte dieser Art unmöglich machen würde.

Ein Rühren so großer Schiffsladungen ist praktisch ausgeschlossen. Auch ein Bahntransport von 4 - 7 Tagen im 56 t Kesselwagen von Österreich nach Norddeutschland ist aus denselben Gründen ausgeschlossen.

40 Sowohl Bahn- wie Schiffstransporte sind aus ökologischen Überlegungen heute sehr sinnvoll.

Folgende Anforderungen (Eigenschaften) an eine Suspension sind vom Verbraucher her gesehen wünschenswert:

45 - gute Lagerstabilität über Wochen bei tiefen Viskositäten
 - Um die notwendigen Eigenschaften, wie z. B. eine geringe Abrasion der Papiermaschinensiebe bei der Papierherstellung und der Streichrakel in der Streichlage zu erhalten, ist es notwendig, sehr feinteilige Füllstoffe zu erzeugen. Ebenfalls neigen grobe Füllstoffe in der Papiermasse zum Stauben in Photokopierern etc.

50 - Papieropazität, Papierglanz und Papierweiße hängen stark von der Feinheit und den Füllgraden der Füllstoffe im und auf dem Papier ab. Opazität und Weiße sind heute für die Papierindustrie von ausschlaggebender Bedeutung.

55 - Für die Papiermasse sind heute üblicherweise Mineralien und/oder Füllstoffe und/oder Pigmente mit einem äquivalent sphärischen Durchmesser der Teilchen von 50 - 90 Gew.% < 2 μm (gemessen mit dem Sedigraph 5100) notwendig.

55 - Für Streichrezepturen werden heute üblicherweise Mineralien und/oder Füllstoffe und/oder Pigmente mit einem äquivalent sphärischen Durchmesser der Teilchen bis 99 Gew.% < 2 μm (gemessen auf dem Sedigraph 5100) eingesetzt.

55 - Die Viskositätsstabilität über einige Wochen muß garantiert sein, damit beim Transport und bei der Lagerung kein Verderb der Suspension durch Sedimentation oder Viskositätserhöhung eintritt und keine

unnötig hohen Rührkosten entstehen. Um die Produktionssicherheit in der Papierindustrie heute zu gewährleisten, sind Lagerkapazitäten von tausenden von Kubikmetern solcher Suspensionen notwendig.

- Die Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigmentteilchen sollen sich ohne Einsatz hoher Mengen an Retentionshilfsmittel bei der Papierherstellung retendieren lassen. Die Festigkeitswerte des gefertigten

5 Papiers sollen durch hohe Füllgrade an Mineralien und/oder Pigmenten und/oder Füllstoffen nicht stark beeinträchtigt werden.

Durch hohe Füllgrade kann Zellulose eingespart werden, was einen enormen ökonomischen Vorteil für die Papierindustrie bedeutet.

10 - Pigment- und/oder Füllstoff- und/oder Mineralstreichfarben sollen bei der Applikation auf das Papier möglichst wenig ins Papier eindringen, sondern auf der Papieroberfläche bleiben und so eine optimale Faserabdeckung bewirken. Ein kationischer Strich auf anionischer Zellulose bleibt wesentlich besser an der Oberfläche.

- Möglichst hohe Feststoffkonzentrationen sollen erreicht werden.

15 Eine Aufgabe dieser Erfindung ist es, lagerstabile Füllstoff- und/oder Mineral- und/oder Pigment- Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt bei tiefen Viskositäten zu schaffen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine wäßrige Suspension gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 bereitgestellt wird, wobei das Dispergiermittel einen oder mehrere amphotere Polyelektrolyten, bei welchen die Anzahl der negativen Ladungen in den anionischen Monomereinheiten gleich der Anzahl der positiven Ladungen in den kationischen Monomereinheiten ist, und die 20 wahlweise zusätzlich neutrale Monomereinheiten enthalten können, und/oder einen oder mehrere kationische Polyelektrolyten und/oder einen oder mehrere amphotere kationische Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen, und/oder einen oder mehrere amphotere anionische Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen und/oder

25 einen oder mehrere teilneutralisierte anionische Polyelektrolyten und/oder einen oder mehrere teilneutralisierte amphotere anionische Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen, enthält, wobei die Füllstoff- und/oder Pigment- und/oder Mineralteilchen eine gegen außen neutrale oder positive Ladung tragen.

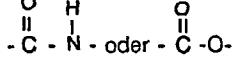
Überraschend und nicht voraussehbar war die Tatsache, daß die erfindungsgemäß amphoteren 30 Polyelektrolyten im Gegensatz zum Stand der Technik, bei welchem die Füllstoff- und/oder Pigment- und/oder Mineralteilchen ebenfalls gegen außen neutrale oder positive Ladungen tragen, eine sehr gute Viskositätsstabilität über lange Zeit bei tiefen Viskositäten ergeben und trotzdem keine Sedimentation der Mineralteilchen eintritt, auch wenn nicht gerührt wird.

35 Im folgenden werden die amphoteren Polyelektrolyten, bei welchen die Anzahl der negativen Ladungen in den anionischen Monomereinheiten gleich der Anzahl der positiven Ladungen in den kationischen Monomereinheiten ist und die amphoteren kationischen Polyelektrolyten und die amphoteren anionischen Polyelektrolyten kurz als erfindungsgemäß amphotere Polyelektrolyten bezeichnet. Die amphoteren Polyelektrolyte, bei welchen die Anzahl der negativen Ladungen in den anionischen Monomereinheiten gleich der Anzahl der positiven Ladungen in den kationischen Monomereinheiten ist, werden kurz als "amphotere" 40 bezeichnet.

45 Im Rahmen der Erfindung kann es vorteilhaft sein, wenn einige oder mehrere der amphoteren Polyelektrolyten teilneutralisiert sind.

50 Vorteilhafterweise trägt der amphotere anionische und der amphotere kationische Polyelektrolyt und der amphotere Polyelektrolyt, bei welchen die Anzahl der negativen Ladungen in den anionischen Monomereinheiten gleich der Anzahl der positiven Ladungen in den kationischen Monomereinheiten ist, die die positive Ladung erzeugende funktionelle Gruppe in einem Substituenten der ethylenischen Hauptkette.

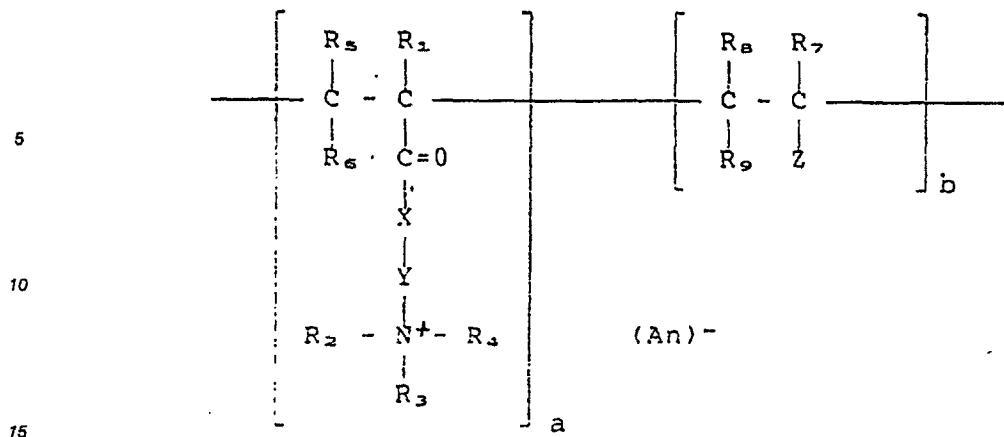
Weiterhin vorteilhaft ist, daß der die kationische Ladung tragende Substituent über



55 an der Hauptkette gebunden ist. Vorzüglich geeignet ist die erstgenannte Gruppe.

Weiterhin vorteilhaft ist, wenn die erfindungsgemäß amphoteren Polyelektrolyten quaternäre Ammoniumgruppen, Carboxylgruppen und/oder Sulfonsäuregruppen und/oder saure phosphorsäureesterhaltige Gruppen enthalten.

Vorteilhafterweise sind die erfindungsgemäß amphoteren Polyelektrolyten eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der folgenden Verbindungen gemäß der folgenden allgemeinen Formel



und $(An)^-$ = Chlorid und/oder Bromid und/oder Jodid und/oder HSO_4^- und/oder $CH_3SO_4^-$ und/oder Nitrit sein kann.

wobei R_1 , R_5 , R_6 und R_7 bevorzugt H

und/oder

- R_1 bis R_7 Alkyl, bevorzugt ein C_1 - C_{18} -Alkyl, insbesondere bevorzugt C_1 - C_6 , optimal $-CH_3$ und/oder - Aryl, bevorzugt ein 6-Ring, insbesondere ein nicht-substituierter 6-Ring

sein kann,

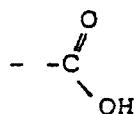
R_8 und R_9 =

- H und/oder

- Alkyl, bevorzugt ein C_1 - C_{18} -Alkyl, insbesondere bevorzugt C_1 - C_6 , optimal $-CH_3$ oder H und/oder

- Aryl, bevorzugt ein 6-Ring, insbesondere ein nicht- substituierter 6-Ring.

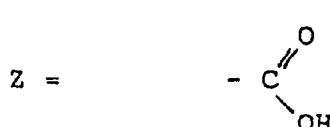
R_8 oder R_9 auch



35

sein kann,

wenn



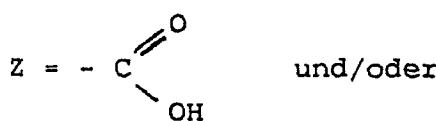
45

ist,

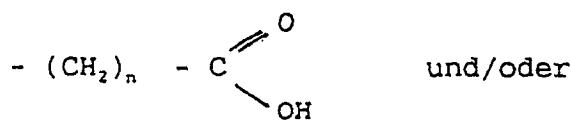
$X = O$ und/oder $N-H$

$Y = -CH_2$ bis $-C_5H_9-$

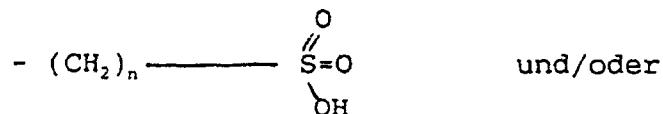
5



10

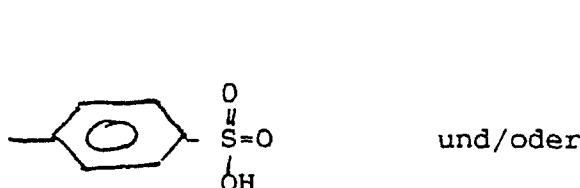


15



20

25



eine saure Phosphorsäureester-Gruppe
und $n = 1-18$ sein kann.

30 Z kann teilweise neutralisiert sein durch 1-, 2- und/oder 3-wertige Kationen.

Erfindungsgemäß vorteilhaft sind Alkali und/oder Erdalkali-und/oder Erdmetallkationen einsetzbar, wobei Erdalkalikationen bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind Ca^{++} und/oder Mg^{++} und/oder Sr^{++} , insbesondere bevorzugt Ca^{++} und/oder Mg^{++} .

Der Neutralisationsgrad von Z liegt bei 1 bis 99 Mol.%, vorteilhafterweise bei 50 bis 98 Mol.%, bevorzugt bei 70 bis 97 Mol.% und insbesondere bevorzugt bei 95 Mol.%, je bezogen auf Z in b.

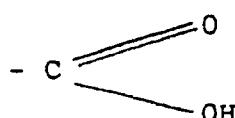
Bei der Neutralisation mit einwertigen Kationen wie K^+ und/oder Na^+ und/oder Li^+ beträgt der Neutralisationsgrad von Z 1 bis 99 Mol.%, vorteilhaft 1 bis 50 Mol.%, bevorzugt 1 bis 25 Mol.% und insbesondere bevorzugt < 5 Mol.%, je bezogen auf Z in b.

40 Z kann auch vollneutralisiert sein, wenn das Kation 2- und/oder 3-wertig ist oder es sich um NH_4^+ , prim., sec., tert. Amine und/oder quart. Ammoniumionen handelt, wobei NH_4^+ zu sehr unangenehmer Geruchsbelästigung führt und gesundheitsschädlich sein kann.

Z kann auch nichtneutralisiert vorliegen.

Wenn R_8 oder R_9 nicht

45



50

ist, und wenn die amphoteren anionischen Polyelektrolyten in Kombination mit der amphoteren kationischen Polyelektrolyten verwendet werden und die Teilchen dadurch neutral sind oder positive Oberflächenladungen aufweisen, liegen a und b in den folgenden Verhältnissen vor:

55

	amphoteric anionisch	amphoteric	amphoteric cationic
5	a = 5-49 Mol.% b = 51-95 Mol.%	a = 50 Mol.% b = 50 Mol.%	a = 51-99 Mol.% b = 49-1 Mol.%

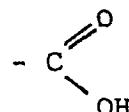
10 wobei $n = 1 - 18$
und $(An)^{-}$ = Chlorid und/oder Bromid und/oder Jodid und/oder HSO_4^{-} und/oder $CH_3SO_4^{-}$ und/oder Nitrit sein kann.

Weiterhin vorteilhaft sind folgende Mischungen :

	amphoteric anionisch	amphoteric	amphoteric cationic
15	a = 47-49 Mol.% b = 51-53 Mol.%	a = 50 Mol.% b = 50 Mol.%	a = 51-80 Mol.% b = 49-20 Mol.%

20 wobei $n = 1 - 18$
und $(An)^{-}$ = Chlorid und/oder Bromid und/oder Jodid und/oder HSO_4^{-} und/oder $CH_3SO_4^{-}$ und/oder Nitrit sein kann.

25 Wenn R_8 oder $R_9 =$



30 ist, und wenn die amphoteren anionischen Polyelektrolyten in Kombination mit der amphoteren kationischen Polyelektrolyten verwendet werden und die Teilchen dadurch neutral sind oder positive Oberflächenladungen aufweisen, liegen a und b in den folgenden Verhältnissen vor:

	amphoteric anionisch	amphoteric	amphoteric cationic
35	a = 10-66 Mol.% b = 34-90 Mol.%	a = 66,66 Mol.% b = 33,33 Mol.%	a = 67-99 Mol.% b = 1-33 Mol.%
40			

45 wobei $n = 1 - 18$
und $(An)^{-}$ = Chlorid und/oder Bromid und/oder Jodid und/oder HSO_4^{-} und/oder $CH_3SO_4^{-}$ und/oder Nitrit sein kann.

Weiterhin vorteilhaft sind folgende Mischungen :

	amphoteric anionisch	amphoteric	amphoteric cationic
50	a = 64-66 Mol.% b = 34-36 Mol.%	a = 66,66 Mol.% b = 33,33 Mol.%	a = 67-90 Mol.% b = 10-33 Mol.%

55 wobei $n = 1 - 18$
und $(An)^{-}$ = Chlorid und/oder Bromid und/oder Jodid und/oder HSO_4^{-} und/oder $CH_3SO_4^{-}$ und/oder Nitrit sein kann.

Insbesondere vorteilhaft ist, daß die erfindungsgemäß amphoteren Polyelektrolyten eine Verbindung gemäß dieser allgemeinen Formel sind, wobei

R₁ = H oder -CH₃
 R₂ = -CH₃ oder -C₂H₅
 5 R₃ = -CH₃ oder -C₂H₅
 R₄ = -CH₃ bis -C₄H₉ und Isomere
 X = O oder N - H
 Y = -CH₂-bis -C₅H₁₀-
 R₅ und R₆ = H
 10 R₇ = H oder -CH₃
 R₈ und R₉ = H.

Ganz besonders vorteilhaft ist, wenn (An)⁻ = Cl⁻ und Y = -(CH₂)₃- ist.

Gemäß der Erfindung bedeutet amphotter anionisch, daß die anionischen Ladungen im amphoteren Polyelektrolyten gegenüber den kationischen Ladungen überwiegen.

15 Amphotter kationisch bedeutet, daß die kationischen Ladungen im amphoteren Polyelektrolyten gegenüber den anionischen Ladungen überwiegen.

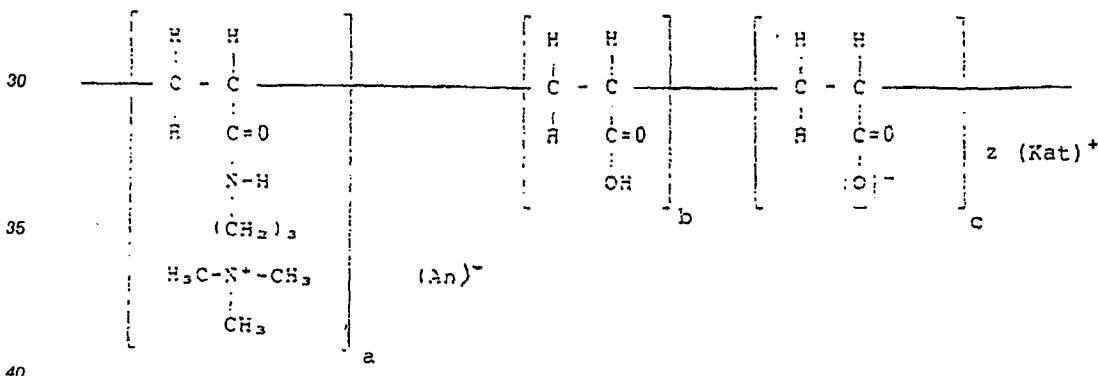
Amphotter schwach anionisch bzw. kationisch bedeutet erfindungsgemäß, daß die entsprechenden negativen oder positiven Überschuladungen im amphoteren Polyelektrolyten nur gering sind. Amphotter schwach anionisch bedeutet, daß das Verhältnis der anionischen Ladung zur kationischen Ladung im

20 Bereich von 55 : 45 bis 51 : 49 Mol.% liegt.

Amphotter schwach kationisch bedeutet, daß das Verhältnis der anionischen zu den kationischen Ladungen im Bereich von 45 : 55 bis 49 : 51 Mol.% liegt.

Es ist darauf hinzuweisen, daß die Begriffe "schwach" und "leicht" in dieser Anmeldung synonym verwendet werden.

25 Besonders günstig sind erfindungsgemäß Polyelektrolyten gemäß der folgenden Formel



45

$z = \frac{c}{\text{Wertigkeit von (Kat)}^+}$

Wenn c = 0, dann z = 0

wobei

50 (Kat)⁺ = Alkali- und/oder Erdalkali- und/oder Erdmetallkationen und/oder Amine und/oder Alkanolamine und/oder quaternäre Ammonium-Kationen

(An)⁻ = Chlorid, Bromid, Jodid, HSO₄⁻, CH₃SO₄⁻ und/oder Nitrit

und wobei in den erfindungsgemäß Polyelektrolyten a und b und c in folgenden Verhältnissen vorliegen:

	amphoter leicht anionisch	amphoter	amphoter kationisch
5	a = 49-47 Mol.% b+c = 51-53 Mol.%	a = 50 Mol.% b+c = 50 Mol.%	a = 51-80 Mol.% b+c = 49-20 Mol.%

wobei $n = 1 - 18$

10 Besonders vorteilhaft sind Polyelektrolyten gemäß dieser allgemeinen Formel, wobei
 $(Kat)^+$ = Alkali- und/oder Erdalkalikationen
 $(An)^-$ = Chlorid, Bromid, Jodid, HSO_4^- , $CH_3SO_4^-$ und/oder Nitrit
und wobei in den erfindungsgemäßen Polyelektrolyten a und b und c in folgenden Verhältnissen vorliegen :

	amphoter leicht anionisch	amphoter	amphoter kationisch
15	a = 49-48 Mol.% b+c = 51-52 Mol.%	a = 50 Mol.% b+c = 50 Mol.%	a = 51-70 Mol.% b+c = 49-30 Mol.%

20

und wobei

25
$$z = \frac{c}{\text{Wertigkeit (Kat)}^+}$$

30 Weiterhin vorteilhaft liegen in den erfindungsgemäßen Polyelektrolyten a und b und c in folgenden Verhältnissen vor :

	amphoter leicht anionisch	amphoter	amphoter kationisch
35	a = 49-47 Mol.% b+c = 51-53 Mol.%	a = 50 Mol.% b = 0-50 Mol.% c = 50-0 Mol.%	a = 51-80 Mol.% b+c = 49-20 Mol.%

40

Besonders vorteilhaft sind Polyelektrolyten gemäß dieser allgemeinen Formel, wobei
 $(Kat)^+$ = Erdalkalikationen
 $(An)^-$ = Chlorid, Bromid, Jodid, HSO_4^- , $CH_3SO_4^-$ und/oder Nitrit
und wobei in den erfindungsgemäßen Polyelektrolyten a und b und c in folgenden Verhältnissen vorliegen :

45

	amphoter leicht anionisch	amphoter	amphoter kationisch
50	a = 49-48 Mol.% b+c = 51-52 Mol.%	a = 50 Mol.% b = 0-25 Mol.% c = 25-50 Mol.%	a = 51-70 Mol.% b+c = 49-30 Mol.%

55 und wobei

C

$$z = \frac{\text{Wertigkeit (Kat)}^*}{c}$$

5

Weiterhin vorteilhaft sind Polyelektrolyten gemäß dieser allgemeinen Formel, wobei
 $(\text{Kat})^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$,

$(\text{An})^- = \text{Chlorid, Bromid, Jodid, } \text{HSO}_4^-, \text{CH}_3\text{SO}_4^- \text{ und/oder Nitrit}$

10 und wobei in den erfindungsgemäßigen Polyelektrolyten a und b und c in folgenden Verhältnissen vorliegen :

	amphoter leicht anionisch	amphoter	amphoter kationisch
15	a = 49-48,5 Mol.% b + c = 51-51,5 Mol.%	a = 50 Mol.% b + c = 50 Mol.%	a = 51-60 Mol.% b + c = 49-40 Mol.%

20 und wobei

C

$$z = \frac{\text{Wertigkeit (Kat)}^*}{c}$$

25

Ganz besonders günstige Ergebnisse werden erzielt, wenn bei den erfindungsgemäßigen Polyelektrolyten gemäß dieser allgemeinen Formeln

$(\text{Kat})^+ = \text{Alkalikationen}$

30 $(\text{An})^- = \text{Halogenidionen}$

und wobei in den erfindungsgemäßigen Polyelektrolyten a und b und c in folgenden Verhältnissen vorliegen :

	amphoter leicht anionisch	amphoter	amphoter kationisch
35	a = 49 Mol.% b = 51 Mol.% c = < 1 Mol.%	a = 50 Mol.% b = 50 Mol.% c = < 1 Mol.%	a = 51 Mol.% b = 49 Mol.% c = < 1 Mol.%
40			

40

C

$$z = \frac{\text{Wertigkeit (Kat)}^*}{c}$$

45

50 Weiterhin vorteilhaft sind Polyelektrolyten gemäß dieser allgemeinen Formel, wobei

55

	amphoter leicht anionisch	amphoter	amphoter kationisch
55	a = 49-48,5 Mol.% b + c = 51-51,5 Mol.%	a = 50 Mol.% b = 0-10 Mol.% c = 40-50 Mol.%	a = 51-60 Mol.% b + c = 49-40 Mol.%

und wobei

5

$$z = \frac{c}{\text{Wertigkeit (Kat)}^+}$$

10 Ganz besonders günstige Ergebnisse werden erzielt, wenn bei den Polyelektrolyten gemäß dieser allgemeinen Formeln
 (Kat)⁺ = Erdalkalikationen
 (An)⁻ = Halogenidionen
 und wobei in den erfindungsgemäßen Polyelektrolyten a und b und c in folgenden Verhältnissen vorliegen :

15

	amphoter leicht anionisch	amphoter	amphoter kationisch
20	a = 49 Mol.% b = 2 Mol.% c = 49 Mol.%	a = 50 Mol.% b = 2 Mol.% c = 48 Mol.%	a = 51 Mol.% b = 2 Mol.% c = 47 Mol.%

25

$$z = \frac{c}{\text{Wertigkeit (Kat)}^+}$$

30 Weiterhin vorteilhaft sind Mischungen aus amphoteren kationischen Polyelektrolyten und amphoteren Polyelektrolyten, bei welchen die Anzahl der kationischen Monomereinheiten gleich der Anzahl der anionischen Monomereinheiten ist, gemäß der oben angegebenen allgemeinen Formel, wobei
 (Kat)⁺ = Alkali- und/oder Erdalkali- und/oder Erdmetallkationen und/oder Amine und/oder Alkanolamine und/oder quaternäre Ammonium-Kationen
 (An)⁻ = Chlorid, Bromid, Jodid, HSO_4^- , CH_3SO_4^- und/oder Nitrit
 und wobei in den erfindungsgemäßen Polyelektrolyten a und b und c in folgenden Verhältnissen vorliegen:

40

	amphoter	amphoter kationisch
	a = 50 Mol.% b + c = 50 Mol.%	a = 70-99 Mol.% b + c = 30- 1 Mol.%

45 Weiterhin vorteilhaft sind in der erfindungsgemäßen Mischung folgende Verhältnisse der Polyelektrolyten a und b und c gemäß der oben angegebenen allgemeinen Formel :

50

	amphoter	amphoter kationisch
	a = 50 Mol.% b + c = 50 Mol.%	a = 75-98 Mol.% b + c = 25- 2 Mol.%

55 bevorzugt :

amphoter	amphoter kationisch
$a = 50$ Mol.%	$a = 80-97$ Mol.%
$b+c = 50$ Mol.%	$b+c = 20-3$ Mol.%

5

weiterhin bevorzugt :

10	amphoter	amphoter kationisch
	$a = 50$ Mol.%	$a = 90-96$ Mol.%
	$b+c = 50$ Mol.%	$b+c = 10-4$ Mol.%

15

insbesondere bevorzugt :

20	amphoter	amphoter kationisch
	$a = 50$ Mol.%	$a = 95$ Mol.%
	$b+c = 50$ Mol.%	$b+c = 5$ Mol.%

25

Weiterhin vorteilhaft sind Mischungen aus amphoter leicht anionischen und amphoter kationischen Polyelektrolyten gemäß der oben angegebenen allgemeinen Formel, wobei
 $(Kat)^+$ = Alkali- und/oder Erdalkali- und/oder Erdmetallkationen und/oder Amine und/oder Alkanolamine und/oder quaternäre Ammonium-Kationen

30

$(An)^-$ = Chlorid, Bromid, Jodid, HSO_4^- , $CH_3SO_4^-$ und/oder Nitrit
 und wobei in den erfundungsgemäß Polyelektrolyten a und b und c in folgenden Verhältnissen vorliegen :

35	amphoter leicht anionisch	amphoter kationisch
	$a = 47-49$ Mol.%	$a = 70-99$ Mol.%
	$b+c = 51-53$ Mol.%	$b+c = 30-1$ Mol.%

40

besser :

45	amphoter leicht anionisch	amphoter kationisch
	$a = 48-49$ Mol.%	$a = 75-98$ Mol.%
	$b+c = 51-52$ Mol.%	$b+c = 25-2$ Mol.%

50

bevorzugt :

55	amphoter leicht anionisch	amphoter kationisch
	$a = 48,5-49$ Mol.%	$a = 80-97$ Mol.%
	$b+c = 51-51,5$ Mol.%	$b+c = 20-3$ Mol.%

insbesondere bevorzugt :

5

amphoter leicht anionisch	amphoter kationisch
$a = 49$ Mol.%	$a = 95$ Mol.%
$b+c = 51$ Mol.%	$b+c = 5$ Mol.%

10

Weiterhin vorteilhaft sind Mischungen aus amphoter leicht kationischen und amphoter kationischen Polyelektrolyten gemäß der oben angegebenen allgemeinen Formel, wobei
 $(\text{Kat})^+$ = Alkali- und/oder Erdalkali- und/oder Erdmetallkationen und/oder Amine und/oder Alkanolamine und/oder quaternäre Ammonium-Kationen
 $(\text{An})^-$ = Chlorid, Bromid, Jodid, HSO_4^- , CH_3SO_4^- und/oder Nitrit und wobei in den erfindungsgemäßen Polyelektrolyten a und b und c in folgenden Verhältnissen vorliegen :

15

20

amphoter leicht kationisch	amphoter kationisch
$a = 51-53$ Mol.%	$a = 80-97$ Mol.%
$b+c = 49-47$ Mol.%	$b+c = 20-3$ Mol.%

bevorzugt :

25

30

amphoter leicht kationisch	amphoter kationisch
$a = 51-52$ Mol.%	$a = 90-96$ Mol.%
$b+c = 49-48$ Mol.%	$b+c = 10-4$ Mol.%

insbesondere bevorzugt :

35

40

amphoter leicht kationisch	amphoter kationisch
$a = 51$ Mol.%	$a = 95$ Mol.%
$b+c = 49$ Mol.%	$b+c = 5$ Mol.%

45

Vorteilhafterweise ist der Neutralisationsgrad der anionischen Komponente im amphoteren kationischen und amphoteren schwach anionischen und amphoteren schwach kationischen und amphoteren Polyelektrolyten mit Erdalkalikationen, besonders mit Ca^{++} und/oder Mg^{++} , 0,1-100 Mol.%, besser 50-100 Mol.% und bevorzugterweise 70-99 Mol.%, am besten 98 Mol.% oder die anionische Komponente ist nicht-neutralisiert.

50

Vorteilhafterweise ist der Neutralisationsgrad der anionischen Komponente im amphoteren kationischen und amphoteren schwach anionischen und amphoteren schwach kationischen und amphoteren Polyelektrolyten mit einwertigen Kationen 0,1-100 Mol.%, besser 0,1-50 Mol.% und bevorzugterweise 0,1-39 Mol.% oder 0,1-30 Mol.%, weiterhin bevorzugt 0,1-35 Mol.% oder 0,1-25 Mol.% oder 0,1-15 Mol.%, am besten < 1 Mol.% oder die anionische Komponente ist nicht-neutralisiert. Wenn zweiwertige Kationen wie Ca^{++} und Mg^{++} verwendet werden, dann ist ein Neutralisationsgrad von > 90 % bevorzugt. Ein Neutralisationsgrad von > 90 % mit Ca^{++} ist dabei erfindungsgemäß besser als ein Neutralisationsgrad < 1 % mit Na^+ .

55

Es ist vorteilhaft, daß der Polymerisationsgrad der erfindungsgemäßen Polyelektrolyten, gemessen über deren Viskosität in einer wäßrigen Lösung bei 32% Konzentration, im Bereich von 5 mPa.s bis 150 mPa.s liegt. Ganz besonders vorteilhaft ist die Viskosität im Bereich von 15 mPa.s bis 100 mPa.s, wobei ein Bereich von 25 mPa.s bis 70 mPa.s insbesondere bevorzugt wird.

Weiterhin vorteilhaft ist bei der Mischung aus amphoteren kationischen Polyelektrolyten und amphoteren leicht kationischen Polyelektrolyten und/oder amphoteren Polyelektrolyten und/oder amphoteren leicht

anionischen Polyelektrolyten, daß der Polymerisationsgrad der amphoteren kationischen Polyelektrolyten, gemessen über die Grenzviskosität, im Bereich von 5 ml/g bis 50 ml/g, bevorzugt im Bereich von 15 ml/g bis 40 ml/g, insbesondere bevorzugt von 25 ml/g bis 35 ml/g, und der Polymerisationsgrad der amphoteren leicht kationischen Polyelektrolyten und der amphoteren Polyelektrolyten und der amphoteren leicht anionischen Polyelektrolyten, gemessen über deren Viskosität in einer wäßrigen Lösung bei 32 Gew.% Konz. im Bereich von 5 bis 150 ml/g, bevorzugt von 15 bis 100 ml/g, insbesondere bevorzugt von 25 bis 70 ml/g liegen.

Weiterhin vorteilhaft enthält das Dispergiermittel einen oder mehrere amphoter Polyelektrolyten, bei welchen die Anzahl der negativen Ladungen in den anionischen Monomereinheiten gleich der Anzahl der positiven Ladungen in den kationischen Monomereinheiten ist.

Weiterhin vorteilhaft enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren Polyelektrolyten, und einem oder mehreren amphoteren kationischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen.

Weiterhin vorteilhaft enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren Polyelektrolyten, und einem oder mehreren amphoteren, leicht kationischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen.

Weiterhin vorteilhaft enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren Polyelektrolyten, und einem oder mehreren amphoteren kationischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen und einem oder mehreren amphoteren anionischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen.

Weiterhin vorteilhaft enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren Polyelektrolyten, und einem oder mehreren amphoteren, leicht kationischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen und einem oder mehreren amphoteren anionischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen.

Weiterhin vorteilhaft enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren Polyelektrolyten, und einem oder mehreren amphoteren kationischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen und einem oder mehreren amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen.

Weiterhin vorteilhaft enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren Polyelektrolyten, und einem oder mehreren amphoteren, leicht kationischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen und einem oder mehreren amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen.

Weiterhin vorteilhaft enthält das Dispergiermittel einen oder mehrere amphoter kationische Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen.

Weiterhin vorteilhaft enthält das Dispergiermittel einen oder mehrere amphoter kationische Polyelektrolyten und einen oder mehrere amphoter, leicht kationische Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen.

Weiterhin vorteilhaft enthält das Dispergiermittel einen oder mehrere amphoter, leicht kationische Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen.

Weiterhin vorteilhaft enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren, leicht kationischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen und einem oder mehreren amphoteren anionischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen.

Weiterhin vorteilhaft enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren, leicht kationischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen und einem oder mehreren amphoteren anionischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen.

Weiterhin vorteilhaft enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren kationischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen und einem oder mehreren amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen.

Weiterhin vorteilhaft enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren, leicht kationischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen und einem oder mehreren amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen.

die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen.

Weiterhin vorteilhaft enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren Polyelektrolyten, und einem oder mehreren amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten, bei welchen die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen.

5 Weiterhin vorteilhaft enthält das Dispergiermittel eine oder mehrere amphotere, leicht anionische Polyelektrolyte, bei welchen die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen.

Die Füllstoffteilchen weisen bei Verwendung der amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten trotz des leichten Überschusses an negativer Ladung (Carboxylgruppen) eine neutrale bzw. leicht positive Oberflächenladung auf. Dies röhrt wahrscheinlich daher, daß ein Teil der Carboxylgruppen durch Ca^{++} -

10 Ionen derart stark neutralisiert ist, daß diese nicht mehr dissoziiert vorliegen und deshalb gegen außen neutral wirken. Dadurch überwiegen die dissozierten kationischen Gruppen, und die Füllstoffteilchen weisen, trotz Carboxylgruppenüberschuß im eigentlichen Dispergiermittel, keine negative Ladung auf.

Dies ist insbesondere der Fall bei einem Verhältnis von 51 - 53 Mol.% Carboxylgruppen zu 47-49 Mol.% quaternären Ammoniumgruppen im Polymermolekül.

15 Weiterhin bevorzugt ist ein Verhältnis von 51 bis 52 Mol.% Carboxylgruppen zu 49 - 48 Mol.% quaternären Ammoniumgruppen im Polymermolekül. Insbesondere bevorzugt ist ein Verhältnis von 51 Mol.% Carboxylgruppen zu 49 Mol.% quaternären Ammoniumgruppen im Polymermolekül.

Vorzugsweise enthält das Dispergiermittel 0 bis 100 Gew.% eines ersten amphoteren Polyelektrolyten und 100 - 0 Gew.% eines zweiten amphoteren Polyelektrolyten.

20 Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus 0,1 bis 99,9 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren Polyelektrolyten und 99,9 bis 0,1 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren kationischer Polyelektrolyten.

Insbesondere bevorzugt enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus 50 - 99,9 Gew.% bzw. 80 bis 99,9 Gew.% bzw. 10 - 50 Gew.% bzw. 10 - 30 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren Polyelektrolyten und 0,1 bis 50 Gew.% bzw. 0,1 bis 20 Gew.% bzw. 50 - 90 Gew.% bzw. 70 - 90 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren kationischer Polyelektrolyten.

Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel 0,1 bis 99,9 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren Polyelektrolyten und 99,9 bis 0,1 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren leicht kationischer Polyelektrolyten.

30 Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus 0,1 bis 99,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,8 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 49,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren kationischer Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,8 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 49,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren anionischer Polyelektrolyten.

Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus 0,1 bis 20 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren Polyelektrolyten und 60 bis 79,9 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren kationischer Polyelektrolyten und 0,1 bis 20 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren anionischer Polyelektrolyten.

Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus 0,1 bis 99,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,8 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 49,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren leicht kationischer Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,8 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 49,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren anionischen Polyelektrolyten.

Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus 0,1 bis 99,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren leicht kationischer Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren leicht anionischer Polyelektrolyten.

45 Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus 0,1 bis 99,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren leicht kationischer Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren leicht anionischer Polyelektrolyten.

Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel 0 bis 100 Gew.% eines ersten amphoteren kationischen Polyelektrolyten und 0 bis 100 Gew.% eines zweiten amphoteren kationischen Polyelektrolyten.

Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel 0,1 bis 99,9 Gew.% eines ersten amphoteren leicht kationischen Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,9 Gew.% eines zweiten amphoteren leicht kationischen Polyelektrolyten.

Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel 50 bis 99,9 Gew.% bzw. 70 bis 99,9 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren kationischer Polyelektrolyten und 0,1 bis 50 Gew.% bzw. 0,1 bis 30 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren anionischer Polyelektrolyten.

Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus 90 bis 99,9 Gew.% bzw. 75 bis 90 Gew.% bzw. 80 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren kationischer Polyelektrolyten und 0,1 bis 10

Gew.% bzw. 25 bis 10 Gew.% bzw. 20 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer anionischer Polyelektrolyten enthält.

Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus 80 bis 99,9 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer leicht kationischer Polyelektrolyten und 0,1 bis 20 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer anionischer Polyelektrolyten.

5 Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus 0,1 bis 99,9 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer kationischer Polyelektrolyten und 99,9 bis 0,1 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer leicht anionischer Polyelektrolyten.

10 Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel 50 bis 99,9 Gew.% bzw. 70 bis 90 Gew.% bzw. 75 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer kationischer Polyelektrolyten und 0,1 bis 50 Gew.% bzw. 10 bis 30 Gew.% bzw. 25 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer leicht anionischer Polyelektrolyten enthält.

Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel 0,1 bis 99,9 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer leicht kationischer Polyelektrolyten und 99,9 bis 0,1 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer leicht anionischer Polyelektrolyten.

15 Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel eine Mischung aus 0,1 bis 99,9 Gew.% bzw. 50 bis 99,9 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,9 Gew.% bzw. 0,1 bis 50 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer leicht anionischer Polyelektrolyten.

Weiterhin bevorzugt enthält das Dispergiermittel 0 bis 100 Gew.% eines ersten und 0 bis 100 Gew.% eines zweiten amphoteren leicht anionischen Polyelektrolyten.

20 Erfindungsgemäß umfassen die Mineralien bzw. Füllstoffe bzw. Pigmente insbesondere Elemente aus der zweiten und/oder dritten Hauptgruppe und/oder aus der vierten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. Günstigerweise werden calcium- und/oder siliziumhaltige und/oder aluminiumhaltige und/oder titanhaltige Mineralien und/oder Füllstoffe und/oder Pigmente verwendet, wobei calciumcarbonathaltige Mineralien und/oder Füllstoffe und/oder Pigmente bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt sind natürliches Calciumcarbonat und/oder präzipitiertes Calciumcarbonat und/oder Marmor und/oder Kreide und/oder Dolomit und/oder dolomithaltiges Calciumcarbonat.

25 Die wässrige Suspension besteht bevorzugt aus 97,0 Gew.% bis 99,97 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und 0,03 Gew.% - 3,0 Gew.% der erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten bei einem Feststoffgehalt von 60 - 80 Gew.%, bezogen auf das trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment.

Weiterhin günstig ist es, daß die wässrige Suspension aus 98,5 Gew.% bis 99,95 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und 0,05 Gew.% bis 1,5 Gew.% der erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten bei einem Feststoffgehalt von 65 - 77 Gew.%, bezogen auf das trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment, besteht.

30 35 Weiterhin gute Ergebnisse werden erzielt, wenn die wässrige Suspension aus 98,8 Gew.% bis 99,90 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und 0,1 Gew.% bis 1,2 Gew.% der erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten bei einem Feststoffgehalt von 67 - 76 Gew.%, bezogen auf das trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment besteht.

40 45 Hervorragende Ergebnisse werden erzielt, wenn die wässrige Suspension besteht aus 99,5 Gew.% bzw. 98,8 Gew.% bzw. 99,6 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und 0,5 Gew.% bzw. 1,2 Gew.% bzw. 0,4 Gew.% eines amphoteren, gegen außen neutralen Polyelektrolyten mit einer Viskosität von 37 mPa.s bei einem Feststoffgehalt von 72 Gew.% bzw. 72 Gew.% bzw. 67 Gew.%, bezogen auf das trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment, bei einer Kornverteilung, so daß 70 Gew.% bzw. 90 Gew.% bzw. 60 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser < 2 µm aufweisen.

50 55 Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn die wässrige Suspension aus 97 bis 99,89 Gew.% besser 98,5 bis 99,8 Gew.% besser 99,2 bis 99,65 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und einer Dispergiermittelmischung aus amphoteren kationischen und amphoter leicht anionischen und/oder amphoteren und/oder amphoter leicht kationischen Polyelektrolyten im Bereich von 0,11 bis 3,00 Gew.% besser 0,2 bis 1,5 Gew.% besser 0,35 bis 0,8 Gew.% besteht, je bezogen auf einen Feststoffgehalt im Bereich von 60 - 80 Gew.% bevorzugt 62 - 75 Gew.%, insbesondere 65 - 72 Gew.% bezogen auf das trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment.

Hervorragende Ergebnisse werden erzielt, wenn die wässrige Suspension aus 99,6 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und 0,4 Gew.% der oben ausführten erfindungsgemäßen Dispergiermittelmischung besteht.

Insbesonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn die wässrige Suspension besteht aus 99,6 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und 0,4 Gew.% einer Dispergiermittelmischung, bestehend aus 0,35 Gew.% eines amphoteren kationischen Polyelektrolyten gemäß der allgemei-

nen Formel von Seite 17, wobei $a = 95$ Mol.% und $b = 5$ Mol.% und $c = 0$ Mol.% bei einer Grenzviskosität von 27,3 ml/g und 0,1 Gew.% eines amphoteren Polyelektrolyten gemäß der allgemeinen Formel von Seite 17, bei welcher $a = 50$ Mol.% und $b = 50$ Mol.% und $c = 0$ Mol.%, mit einer Viskosität, gemessen in einer wässrigen Lösung von 32 Gew.%, von 37 mPas bei einem Feststoffgehalt von 67 Gew.%, wobei 60 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ aufweisen.

5 Eine weitere Aufgabe dieser Erfindung ist es, ein Verfahren zu schaffen, mit dem eine lagerstabile, hochkonzentrierte Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspension durch Mahlen bei hohen Feststoffgehalten hergestellt werden kann, wobei Mahlen und Dispergieren bei hohen Feststoffgehalten in einem Arbeitsgang erfolgen.

10 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Suspension bereitgestellt wird, welches durch folgende Verfahrensschritte gekennzeichnet ist:

15 a) eine wässrige Suspension von Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten wird zusammen mit der erfindungsgemäßen Dispergier- und Mahlhilfsmittelmischung naßvermahlen, wobei

15 b) die erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten vollständig vor der Vermahlung oder

15 c) ein Teil der erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten vor der Vermahlung und

15 d) ein Teil der erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten während der Vermahlung und/oder

15 e) einen Teil der erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten nach der Vermahlung hinzugegeben werden.

15 Besonders vorteilhaft ist ein Verfahren, wobei

20 a) die amphoteren, leicht anionischen und/oder die amphoteren Polyelektrolyten vollständig vor der Vermahlung oder

20 b) ein Teil der amphoteren, leicht anionischen und/oder der amphoteren Polyelektrolyten vor der Vermahlung und

20 c) ein Teil der amphoteren, leicht anionischen und/oder der amphoteren Polyelektrolyten während der Vermahlung und/oder

25 d) ein Teil der amphoteren, leicht anionischen und/oder der amphoteren Polyelektrolyten nach der Vermahlung hinzugegeben werden.

25 Weiterhin vorteilhaft ist ein Verfahren, in welchem

30 a) die amphoteren und/oder die amphoteren kationischen Polyelektrolyten vollständig vor der Vermahlung oder

30 b) ein Teil der amphoteren und/oder der amphoteren kationischen Polyelektrolyten vor der Vermahlung und

30 c) ein Teil der amphoteren und/oder der amphoteren kationischen Polyelektrolyten während der Vermahlung und/oder

35 d) ein Teil der amphoteren und/oder der amphoteren kationischen Polyelektrolyten nach der Vermahlung hinzugegeben werden.

35 Besonders vorteilhaft ist ein Verfahren, in welchem

40 a) 50 - 100 Gew.% der amphoteren, leicht anionischen und/oder der amphoteren Polyelektrolyten vor der Vermahlung und

40 b) 0 - 50 Gew.% der amphoteren, leicht anionischen und/oder der amphoteren Polyelektrolyten während der Vermahlung und/oder

40 c) 0 - 50 Gew.% der amphoteren, leicht anionischen und/oder der amphoteren Polyelektrolyten nach der Vermahlung zugegeben werden.

40 Weiterhin vorteilhaft ist ein Verfahren, in welchem

45 a) 50 - 100 Gew.% der amphoteren und/oder der amphoteren kationischen Polyelektrolyten vor der Vermahlung und

45 b) 0 - 50 Gew.% der amphoteren und/oder der amphoteren kationischen Polyelektrolyten während der Vermahlung und/oder

45 c) 0 - 50 Gew.% der amphoteren und/oder der amphoteren kationischen Polyelektrolyten nach der Vermahlung zugegeben werden.

50 Sehr gute Resultate werden erzielt, wenn ein Verfahren angewandt wird, bei welchem

50 a) 70 - 100 Gew.% der amphoteren, leicht anionischen und/oder der amphoteren Polyelektrolyten vor der Vermahlung und/oder

50 b) 0 - 30 Gew.% der amphoteren, leicht anionischen und/oder der amphoteren Polyelektrolyten während der Vermahlung und/oder

55 c) 0 - 30 Gew.% der amphoteren, leicht anionischen und/oder der amphoteren Polyelektrolyten nach der Vermahlung zugegeben werden.

55 Weiterhin vorteilhaft ist ein Verfahren, bei welchem

a) 70 - 100 Gew.% der amphoteren und/oder der amphoteren kationischen Polyelektrolyten vor der Vermahlung und

b) 0 - 30 Gew.% der amphoteren und/oder der amphoteren kationischen Polyelektrolyten während der Vermahlung und/oder

5 c) 0 - 30 Gew.% der amphoteren und/oder der amphoteren kationischen Polyelektrolyten nach der Vermahlung zugegeben werden.

Weiterhin vorteilhaft ist ein Verfahren, bei welchem

a) ein Teil der amphoteren, leicht kationischen und/oder der amphoteren und /oder der amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten vor der Vermahlung und

10 b) ein Teil der amphoteren, leicht kationischen und/oder der amphoteren und /oder der amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten während der Vermahlung und/oder

c) ein Teil der amphoteren, leicht kationischen und/oder der amphoteren und /oder der amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten nach der Vermahlung zugegeben werden.

Weiterhin vorteilhaft ist ein Verfahren, bei welchem

15 a) die amphoteren kationischen Polyelektrolyten vollständig vor der Vermahlung oder

b) ein Teil der amphoteren kationischen Polyelektrolyten vor der Vermahlung und

c) ein Teil der amphoteren kationischen Polyelektrolyten während der Vermahlung und/oder

d) ein Teil der amphoteren kationischen Polyelektrolyten nach der Vermahlung zugegeben werden.

Insbesondere vorteilhaft ist ein Verfahren, bei welchem

20 a) 10 - 90 Gew.% bzw. 20 - 40 Gew.% bzw. 30 Gew.% der amphoteren, leicht kationischen und/oder amphoteren und /oder amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten vor der Vermahlung und

b) 10 - 90 Gew.% bzw. 60 - 80 Gew.% bzw. 70 Gew.% der amphoteren, leicht kationischen und/oder amphoteren und /oder amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten während der Vermahlung und/oder

c) 0 - 80 Gew.% bzw. 0 - 20 Gew.% der amphoteren, leicht kationischen und/oder amphoteren und /oder amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten nach der Vermahlung zugegeben werden.

25 Insbesondere bevorzugt ist ein Verfahren, bei welchem

a) 50 - 100 Gew.% bzw. 70 - 100 Gew.% der amphoteren kationischen Polyelektrolyten vor der Vermahlung und

b) 0 - 50 Gew.% bzw. 0 - 30 Gew.% der amphoteren kationischen Polyelektrolyten während der Vermahlung und/oder

30 c) 0 - 50 Gew.% bzw. 0 - 30 Gew.% der amphoteren kationischen Polyelektrolyten nach der Vermahlung zugegeben werden.

Hervorragende Ergebnisse werden bei dem Verfahren erzielt, bei welchem einerseits 100 Gew.% der amphoteren, leicht anionischen und/oder der amphoteren Polyelektrolyten oder andererseits 100 Gew.% der amphoteren und/oder der amphoteren kationischen Polyelektrolyten vor der Vermahlung zugegeben werden, wenn die gewünschte Endfeinheit in einem Mühlendurchgang erreicht werden soll.

Bei mehreren Mühlendurchgängen zur Erreichung der Endfeinheit ergeben sich hervorragende Ergebnisse, wenn die notwendige Dispergiermittelmenge entsprechend der erreichten Zwischenfeinheit aufgeteilt wird.

35 40 Erfindungsgemäß erfolgt die Verwendung der wäßrigen Suspension von Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten bei der Papierherstellung bzw. in der Papiererzeugung. Weitere Verwendungen betreffen die Oberflächenbehandlung (Pigmentierung) der Papieroberfläche in der Leimpresso der Papiermaschine, die Verwendung in der Papierstreichelei, im Vorstrich bzw. im Deckstrich bei der Papierstreichelei, im Holzschliff zur Störstoffbekämpfung, im Streichereiausschuß zur Störstoffbekämpfung

45 (Pitchkontrolle), im Kreislaufwasser der Papiermaschine zur CSB-Erniedrigung (chemischer Sauerstoffbedarf-Erniedrigung), in der Kläranlage zur Abwasserbehandlung, zur Vorflockung anionisch stabilisierter Pigment- und/oder Mineral- und/oder Füllstoff-Suspensionen in der Papiererzeugung bzw. zur Vorflockung (Immobilisierung) von Streichfarben in der Streicherei.

50 Es ist erfindungsgemäß gelungen, eine Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspension durch Mahlen bei hohen Feststoffgehalten von ≥ 60 Gew.% herzustellen, bei welcher die Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigmentteilchen vermutlich sowohl elektrostatisch positiv wie auch sterisch stabilisiert sind und die Suspension über Wochen genügend viskositätsstabil bleibt, über lange Strecken sehr gut transportfähig ist, nicht absetzt und z. B. die Retention bei der Papierherstellung vorzüglich ist.

Überraschend und nicht voraussehbar war die Tatsache, daß bei der geeigneten Kombination eines oder mehrerer kationischer Monomere und eines oder mehreren anionischer Monomere sowie der geeigneten Zugabestelle der daraus polymerisierten amphoteren Polyelektrolyten vor, und/oder während und/oder nach dem Mahlprozess bei den hohen Scherkräften und Temperaturen, wie sie beim Naßvermahlen auftreten, keine gegenseitige Neutralisation der entgegengesetzt geladenen Monomereinheiten und somit

Koagulation der Polymere eintritt. Im Gegensatz dazu wird eine optimale Mahlung und Stabilisierung über längere Zeit der Suspension erreicht.

Die Zetapotentiale der Füllstoff- und/oder Pigment- und/oder Mineralteilchen weisen positive Vorzeichen auf oder sind gegen außen neutral, d.h. bei den neutralen Füllstoff- und/oder Pigment- und/oder Mineralteilchen heben sich die Summe der positiven und negativen Ladungen auf der Oberfläche der Teilchen gegen außen gegenseitig auf.

Eine gute Lagerstabilität in Bezug auf die Viskosität und das Absetzverhalten ist vor allem beim Transport und bei großen Lagertanks von ausschlaggebender Bedeutung, um den Verderb der Ware zu verhindern. Mit der erfindungsgemäß hergestellten Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspension ist es möglich, den Produktionsort (Herstellungsort der Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspension) sowie den Verbraucherort (z. B. Papierfabrik) frei zu wählen. Der Produktionsort kann so den geologischen Vorkommen der Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Vorkommen angepaßt werden, und es muß nicht aus rein logistischen Gründen der Standort des Kunden mitberücksichtigt werden. Man ist dadurch auch völlig frei in der Wahl der Transportmittel und kann die ökologisch sinnvollste Variante wählen.

Eine wässrige Suspension von Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten mit einem Feststoffgehalt ≥ 60 Gew.%, bezogen auf die trockenen Mineralien und/oder Füllstoffe und/oder Pigmente, wird erfindungsgemäß durch Mahlen eines grob gebrochenen Rohgestein hergestellt, wobei die erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten zu Beginn der Vermahlung zugesetzt werden und/oder weitere Teile der erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten während der Mahlung und/oder nach der Mahlung je in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zur Viskositätssenkung zugegeben werden.

Die für die Anwender, vornehmlich die Papierindustrie, ideale Kornverteilung, Konzentration und Lagerstabilität bei tiefer Viskosität der Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspensionen können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem Arbeitsgang hergestellt werden, was einen enormen ökonomischen und qualitativen Fortschritt darstellt.

- Vorzugsweise beträgt die Konzentration der wässrigen Aufschlammung 60 - 78 Gew.%, bezogen auf das trockene Mineral.
- Vorzugsweise hat das Rohmaterial vor dem Mahlprozeß erfindungsgemäß einen mittleren äquivalent sphärischen Teilchendurchmesser von 10 -50 μm (gemessen auf dem Sedigraph 5100).

30

Vorbermerkungen zu den Beispielen :

35 a) Viskositätsmessung der amphoteren Polyelektrolyten

Die Viskositätsmessung erfolgte auf einen Brookfield Viskosimeter Typ PVF-100 bei 100 U/min. Für die einzelnen Messungen wurde die Spindel 1 verwendet:

Die Konzentration betrug bei allen Proben 32 Gew.% Polymer in Wasser. Der pH-Wert bei welchem die 40 Viskosität gemessen wurde, entspricht dem angegebenen Wert bei den entsprechenden Beispielen. Die anionischen Gruppen lagen nicht neutralisiert vor.

Die Messung erfolgte in einem 400 ml-Becherglas von niedriger Form.

Die Temperatur während der Messung betrug 20 °C. die Messung erfolgte nach 1 Min Rührzeit.

Diese Art der Viskositätsmessung wurde für alle folgenden Beispiele verwendet, mit Ausnahme der 45 amphoteren kationischen Polyelektrolyten in der Mischung mit den amphoteren, leicht kationischen und/oder amphoteren und/oder amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten.

50 b) Feinheit der Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspension:

Die Feinheitsmerkmale der erfindungsgemäß hergestellten Suspensionen wurden durch Sedimentationsanalyse im Schwerefeld mit dem SEDIGRAPH 5100 der Firma Micromeritics, U.S.A., bestimmt.

Die Messung der kationisch stabilisierten Suspensionen erfolgte in destilliertem Wasser. Die Dispergierung der Proben wurde mittels Schnellrührer und Ultraschall vorgenommen.

55 Die Messung der Pulver erfolgte in 0,1 % $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung.

Die gemessene Teilchenverteilung wurde auf einem X-Y-Schreiber als Durchgangs-Summenkurve dargestellt (siehe z.B. Belger, P., Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker, XVII. FATIPEC-Kongreß, Lugano, 23. bis 28. September 1984), wobei auf der X-Achse der Teilchendurchmesser

eines entsprechenden sphärischen Durchmessers und auf der Y-Achse der Anteil an Teilchen in Gew.% aufgetragen wurde.

5 c) Viskositätsmessung der Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspension:

Die Viskositätsmessung erfolgte auf einen Brookfield Viskosimeter Typ PVF-100 bei 100 U/min. Für die einzelnen Messungen wurden die folgenden Spindeln verwendet:

10	Spindel	RV 2	40 - 320 mPas
		RV 3	320 - 800 mPas
		RV 4	800 - 1600 mPas
		RV 5	1600 - 3200 mPas
15		RV 6	3200 - 8000 mPas

Die Messung erfolgte in einem 400 ml-Becherglas von niedriger Form.

Die Temperatur während der Messung betrug 20 °C. Die Messung erfolgte nach 1 min. Rührzeit.

20 Vor den eigentlichen Messungen wurden alle Proben 2 Min. intensiv gerührt (5000 U/min, Rührscheiben Durchmesser 50 mm).

Diese Art der Viskositätsmessung wurde für alle folgenden Beispiele verwendet.

d) Die spezifische Viskosität für die anionischen Dispergiermittel in den Anwendungsbeispielen, welche als Symbol den griechischen Buchstaben "Eta" hat, wurde wie folgt bestimmt:

25 Man stellt eine Lösung des Polymers/Copolymers, zur Messung 100% neutralisiert mit Natronlauge (pH 9), her, indem man 50 g, bezogen auf trockenes Polymer/Copolymer, in 1 lt, 60 g NaCl enthaltendes, destilliertes Wasser auflöst.

Danach misst man mit einem Kapillarviskosimeter mit einer Baumekonstante von 0.000105 in einem auf 25 °C thermostabilisierten Heizbad die Zeit, die ein genau definiertes Volumen der alkalischen

30 Polymer/Copolymerlösung zum Durchströmen der Kapillare braucht und vergleicht mit der Zeit, die dasselbe Volumen der Blindlösung mit 60 g NaCl/1 zum Durchströmen der Kapillare braucht.

Es ist somit möglich, die spezifische Viskosität "Eta" wie folgt zu definieren:

$$35 \quad \text{Eta} = \frac{\text{Zeit des Durchströmens der Polymerlösung}}{\text{Zeit des Durchströmens der NaCl-Lösung}}$$

$$40 \quad \text{Eta} = \frac{\text{Zeit des Durchströmens der Polymerlösung}}{\text{Zeit des Durchströmens der NaCl-Lösung}}$$

45 Die besten Resultate werden erreicht, wenn der Kapillardurchmesser so gewählt wird, daß die Zeit, welche die Polymer/Copolymer enthaltende NaCl-Lösung benötigt, zwischen 90 und 100 sec. beträgt.

e) Die Grenzviskosität der amphoteren kationischen Polyelektrolyten in der Mischung mit den amphoteren, leicht kationischen und/oder amphoteren und/oder amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten sowie von Poly-DADMAC der Beispiele 1a) bis 1c) wurde nach folgender Literatur bestimmt:

50 B. Vollmert "Grundriß der Makromolekularen Chemie" Band III
E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe 1985.

55 f) Ladungsmessung der Pigment-, Füllstoff- und Mineralsuspension mit SCD

Zur Bestimmung der Oberflächenladungen wurde der "Streaming Current Detector" der Fa. Mütek, Hersching b. München, verwendet. (Typ PCD-02)

Die Titrationen erfolgten nach den Ausführungen in der Dissertation "Untersuchungen zur Anwendung

der Polyelektrolyttitration auf dem Gebiet der Papierherstellung" von Peter Heß, Darmstadt, 1983, insbesondere gemäß den Seiten 33 ff. dieser Dissertation.

Als Titrierlösung wurde 0,01 M Kaliumpolyvinylsulfatlösung (KPVS) der Fa. SERVA verwendet.

5

Herstellungsbeispiele

I. Beispiele zum Stand der Technik

10

Beispiel 1a:

Eine 60 Gew.-%-ige wäßrige Aufschlämmung von natürlichem Marmor mit einer Kornverteilung, so daß 15 60 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ aufweisen (gemessen auf dem Sedigraph 5100), wurden mit 0,1 Gew.% eines Poly(diallyldimethylammoniumchlorid), Grenz-Viskosität 25 ml/g, und 0,02 Gew.% eines Natriumpolyacrylats (spez. Viskosität 0,35; 100 % der Carboxylgruppen mit NaOH neutralisiert), je bezogen auf den trockenen Marmor, unter starken Scherkräften dispergiert (8000 U min, Rührscheiben $\phi 50 \text{ mm}$).

20

Viskosität in mPas				
nach 1 Std.	2 Tage	6 Tage	12 Tage	
204	420	640	1560	

25

Beispiel 1 a zeigt, daß die Viskosität beim Stand der Technik nicht stabil ist und daß die Suspension nach zwei Wochen bereits unbrauchbar ist.

Beispiel 1 b:

35 Es wurde versucht, eine 67 Gew.-%-ige wäßrige Aufschlämmung von natürlichem Marmor mit einem äquivalent sphärischen mittleren Teilchendurchmesser von 12 μm (gemessen auf dem Sedigraph 5100) nach folgender Rezeptur auf einer Dynomill (0,6 l Mahlbehälter) unter Verwendung von Mahlkörpern aus Glas ($\phi 1 \text{ mm}$) auf eine Kornverteilungskurve, so daß 60 Gew.% der Teilchen einen äquivalenten sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ (gemessen auf dem Sedigraph 5100) aufweisen, aufzumahlen.

40 Rezeptur:

5000 g Marmor

15 g Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) Grenz-Viskosität 25 ml/g

4,5 g Natriumpolyacrylat (spez. Viskosität 0,35, 100 % der Carboxylgruppen mit NaOH neutralisiert)

2472 g Wasser

45 Die Mahlung mußte abgebrochen werden, da der Viskositätsanstieg derart hoch war, daß eine Weitervermahlung nicht mehr möglich war, weil die Mühle blockierte. Die gewünschte Endfeinheit konnte nicht erreicht werden.

50 Beispiel 1 c:

Eine 60 Gew.-%-ige wäßrige Aufschlämmung von natürlichem Marmor mit einem äquivalent sphärischen mittleren Teilchendurchmesser von 12 μm (gemessen auf dem Sedigraph 5100) wurde in der folgenden Rezeptur auf einer Dynomill (0,6 l Mahlbehälter) unter Verwendung von Mahlkörpern aus Glas ($\phi 1 \text{ mm}$) auf eine Kornverteilungskurve, so daß 60 Gew.% der Teilchen einen äquivalenten sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ (gemessen auf dem Sedigraph 5100) aufwiesen, aufgemahlen.

Rezeptur:

5000 g Marmor

15 g Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) Grenz-Viskosität 25 ml/g
 4,5 g Natriumpolyacrylat (spez. Viskosität 0,35; 100 % der Carboxylgruppen mit NaOH neutralisiert)
 3346 g Wasser

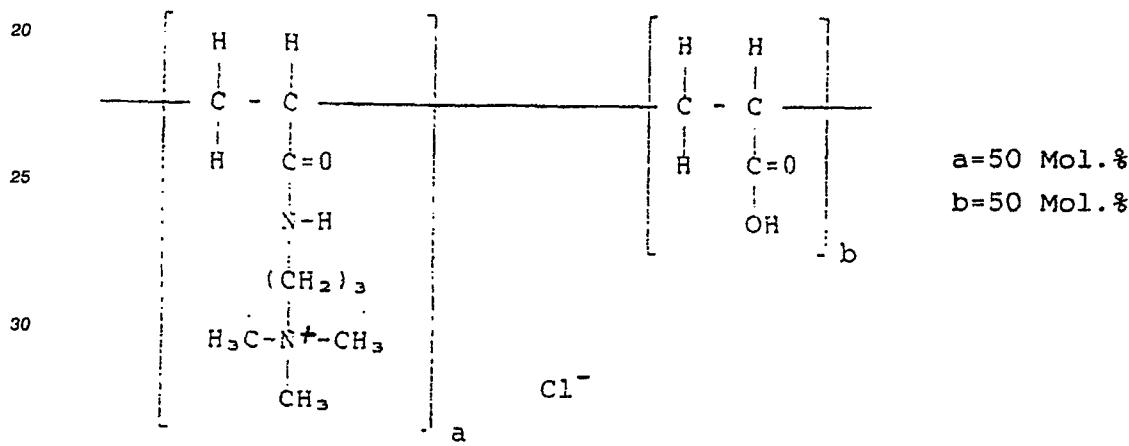
Auch bei einer Konzentration von 60 Gew.% ergab sich keine Verbesserung der Mahleigenschaften mit

5 einem Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) gegenüber dem Versuch 1b.
 Eine Vermahlung auf die gewünschte Feinheit bei Viskositäten < 2000 mPas war mit dem Stand der Technik nicht möglich.

10 II. Erfindungsgemäße Beispiele

Beispiel 2:

15 Eine 67 Gew.-%-ige wässrige Aufschlämzung von natürlichem Marmor mit einer Kornverteilung, so daß 60 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser < 2 µm aufweisen (gemessen auf dem Sedigraph 5100), wurde mit unterschiedlichen Mengen, bezogen auf den trockenen Marmor, des folgenden Copolymers hergestellt,



wobei das Copolymer zusätzlich im Molekulargewicht resp. Eigenviskosität der 32 Gew.-%-igen wässrigen Lösung variiert wurde. Es wurde unter starkem Rühren dispergiert (8000 U/min, Rührscheibendurchmesser 50 mm).

Das Ziel dieser Versuchsserie war es, die optimale Viskosität bzw. das Molekulargewicht der amphoteren Polyelektrolyten sowie die optimale Dispergiermittelmenge festzustellen.

45

50

55

TABELLE 1

5	Viskosität und pH-Wert des amphoteren Polyelektrolyten (32 Gew.%ig in H ₂ O)		Zugabemenge in Gew.% bez. auf trockenen Marmor	Viskosität der Suspension	
	Viskosität	pH-Wert		sofort	nach 20 Tg.
10	95 mPas	3,3	0,1	1440	155
			0,15	840	
			0,2	610	
			0,25	420	
			0,3	340	
			0,35	275	
			0,4	215	
15	61 mPas	3,3	0,5	165	180
			0,1	1430	
			0,2	420	
			0,3	265	
			0,4	190	
			0,1	950	230
			0,2	250	
20	37 mPas	3,3	0,3	145	
			0,1	1910	280
			0,2	1180	
			0,3	670	
			0,4	455	
			0,5	360	
			0,6	275	
25	24 mPas	3,5	0,7	200	280
			0,1	1910	
			0,2	1180	
			0,3	670	
			0,4	455	
			0,5	360	
			0,6	275	
30			0,7	200	280

35 Die optimale Viskosität der amphoteren Polyelektrolyten liegt bei 30 - 50 mPas.

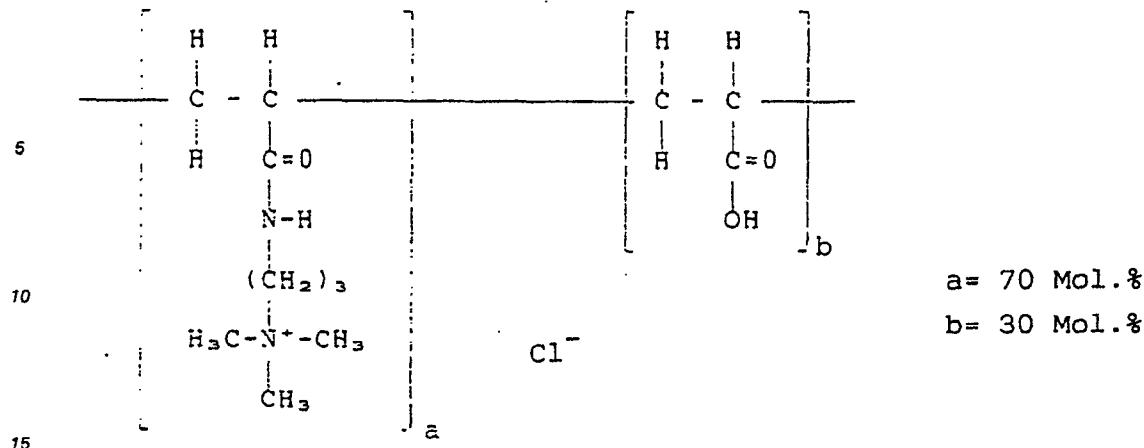
Beispiel 3 :

40 Eine 67 Gew.-%ige wäßrige Aufschlämmung von natürlichem Marmor mit einer Kornverteilung, so daß 60 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser < 2 μ m aufweisen (gemessen auf dem Sedigraph 5100), wurden mit unterschiedlichen Mengen, bezogen auf den trockenen Marmor, des folgenden Copolymers hergestellt,

45

50

55



wobei das Copolymer zusätzlich im Molekulargewicht resp. Eigenviskosität der 32 Gew.-%-igen wässrigen Lösung variiert wurde. Es wurde unter starkem Rühren dispergiert (8000 U/min Rührscheibendurchmesser 50 mm).

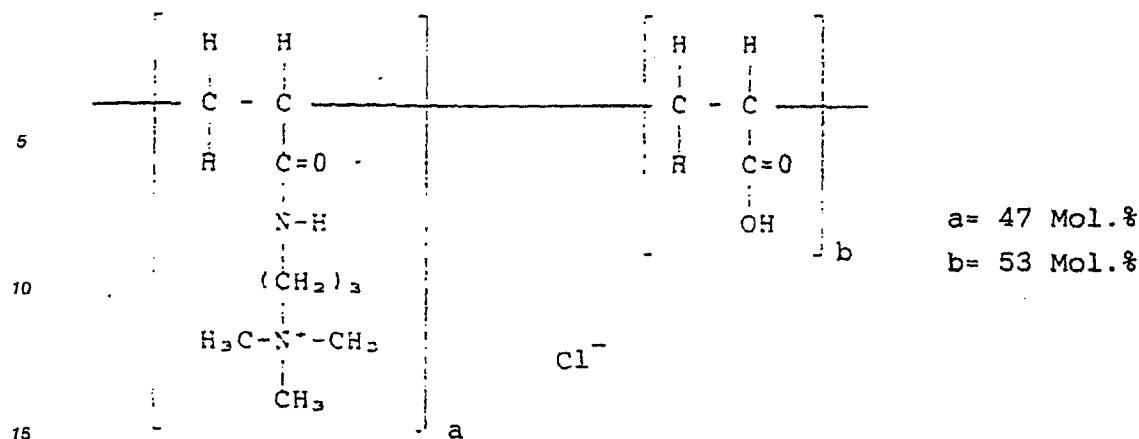
20 Das Ziel dieser Versuchsserie war es, die optimale Viskosität bzw. das Molekulargewicht der amphoteren kationischen Polyelektrolyten festzustellen, sowie die optimale Dispergiermittelmenge festzustellen.

TABELLE 2

25	Viskosität und pH-Wert des amphoteren kationischen Polyelektrolyten (32 Gew.%ig in H ₂ O)		Zugabemenge in Gew.% bez. auf trockenen Marmor	Viskosität der Suspension	
	Viskosität	pH-Wert		sofort	nach 10 Tg.
30	106 mPas	3,7	0,1	465	345
			0,2	260	
			0,3	200	
35	44 mPas	3,7	0,1	535	375
			0,2	220	
			0,3	140	
40	33 mPas	3,7	0,1	1090	530
			0,2	750	
			0,3	570	
			0,4	430	
			0,5	290	
			0,6	200	

Beispiel 4 :

50 Eine 67 Gew.%-ige wäßrige Aufschlämmung von natürlichem Marmor mit einer Kornverteilung, so daß
60 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ aufweisen (gemessen auf dem
Sedigraph 5100), wurde mit unterschiedlichen Mengen, bezogen auf den trockenen Marmor, des folgenden
Copolymers hergestellt.



wobei das Copolymer zusätzlich im Molekulargewicht resp. Eigenviskosität der 32 Gew.-%-igen wässrigen Lösung variiert wurde. Es wurde unter starkem Rühren dispergiert (8000 U/min Rührscheibendurchmesser 50 mm).

20 Das Ziel dieser Versuchsserie war es, die optimale Viskosität bzw. das Molekulargewicht der amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten festzustellen, sowie die optimale Dispergiermittelmenge festzustellen.

TABELLE 3

Viskosität und pH-Wert des amphoteren leicht anionischen Polyelektrolyten (32 Gew.%ig in H ₂ O)		Zugabemenge in Gew.% bez. auf trockenen Marmor	Viskosität der Suspension	
Viskosität	pH-Wert		sofort	nach 10 Tg.
30 84 mPas	3,1	0,1	1500	
		0,2	840	
		0,3	420	
		0,4	275	
		0,5	185	165
35 40 mPas	3,0	0,1	1180	
		0,2	265	
		0,3	165	190

45 Beispiel 5 :

Eine 72 Gew.-%-ige wäßrige Aufschlämmung von natürlichem Marmor mit einem äquivalent sphärischen mittleren Teilchendurchmesser von 12 μm (gemessen auf dem Sedigraph 5100) wurde mit der folgenden Rezeptur in einer Dynomill (0,6 l Mahlbehälter) unter Verwendung von Mahlkörpern aus Glas (\varnothing 1 mm) auf eine Kornverteilungskurve, so daß 70 Gew.% der Teilchen einen äquivalenten sphärischen Durchmesser < 2 μm (gemessen auf dem Sedigraph 5100) aufwiesen, aufgemahlen.

Bezentur:

Rezeptur :
5000 g Marmor

5500 g Mannol
25 g amphoteres Copolymer

entsprechend der Formel des Beispiels 3:

entsprechend der TU
(Viskosität 37 mPas)

1025 g Wasser zugeben

5

Viskosität :	nach 2 Std.	1 Tag	5 Tagen	8 Tagen	16 Tagen
	215	255	300	365	430
	nach 30 Tagen				
	515	mPas			

10

Oberflächenladung nach 7 Tagen + 7,9 μ Val/g Feststoff

15 In Beispiel 5 ist deutlich zu erkennen, daß beim erfindungsgemäßen Einsatz der erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten bei hohen Konzentrationen eine sehr tiefe und über Wochen ausreichend stabile Viskosität auch bei durch Mahlen erzeugten feinteiligen Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment Suspensionen herzustellen ist.

Beispiel 6 :

20 Eine 72 Gew.-%-ige wässrige Aufschlämmung von Champagnekreide mit einem äquivalent sphärischen mittleren Teilchendurchmesser von 12 μ m (gemessen auf dem Sedigraph 5100) wurde mit der folgenden Rezeptur in einer Dymomill (0,6 l Mahlbehälter) unter Verwendung von Mahlkörpern aus Glas (ϕ 1 mm) auf eine Kornverteilungskurve, so daß 90 Gew.% der Teilchen einen äquivalenten sphärischen Durchmesser < 2 μ m (gemessen auf dem Sedigraph 5100) aufwiesen, aufgemahlen.

25 Rezeptur :

5000 g Champagnekreide
60 g amphoteres Copolymer
aus Beispiel 2
(Viskosität 37 mPas)

30 1715 g Wasser zugeben

35

Viskosität : in mPas:	nach 1 Std.	1 Tag	10 Tagen	20 Tage
	600	650	710	900

40

Beispiel 7 :

45 Eine 72 Gew.-%-ige wässrige Aufschlämmung von natürlichem Marmor mit einem äquivalent sphärischen mittleren Teilchendurchmesser von 12 μ m (gemessen auf dem Sedigraph 5100) wurde mit der folgenden Rezeptur in einer Dymomill (0,6 l Mahlbehälter) unter Verwendung von Mahlkörpern aus Glas (ϕ 1 mm) auf eine Kornverteilungskurve, so daß 90 Gew.% der Teilchen einen äquivalenten sphärischen Durchmesser < 2 μ m (gemessen auf dem Sedigraph 5100) aufwiesen, aufgemahlen.

Rezeptur :

5000 g Marmor
55 g amphoteres Polymer
aus Beispiel 2
1418 g Wasser zugeben

55

Viskosität in mPas:	nach 1 Std.	1 Tag	10 Tagen	20 Tage
	740	780	870	980

Oberflächenladung nach 7 Tagen + 10,1 μ Val/g Feststoff

6 Beispiel 7a :

Im Pilot-plant-Maßstab wurde der im Beispiel 7 verwendete Marmor in einer vertikal angeordneten Permill (Süssmeier mit 180 Liter Inhalt) mit Mahlkörpern aus Glas (\varnothing 1-2 mm) auf eine Kornverteilungskurve, so daß 90 Gew.-% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ (gemessen auf dem Sedigraph 5100) aufwiesen, bei einer Konzentration von 74,5 Gew.-% vermahlen. Es wurden ca. 2 to dieser Slurry hergestellt.

Rezeptur:

1480 kg Marmor
10,4 kg amphoteres Polymer
15 aus Beispiel 2
510 kg Wasser zugeben

20	Viskosität in mPas:	nach 1 Std.	1 Tag	10 Tagen	20 Tage
		600	560		680

25 Oberflächenladung nach 7 Tagen + 11,9 μ Val/g Feststoff

Beispiele 6 und 7 und 7a zeigen, daß auch sehr hohe Feinheiten, wie sie in Streichrezepturen Verwendung finden, problemlos durch Mahlen von grob gebrochenem Rohgestein bei hohen Konzentrationen herstellbar sind.

30 Beispiel 8 :

Eine 67 Gew.-%-ige wäßrige Aufschlämmung von natürlichem Marmor mit einem äquivalent sphärischen mittleren Teilchendurchmesser von 12 μm (gemessen auf dem Sedigraph 5100) wurden mit der folgenden Rezeptur in einer Dynomill (0,6 l Mahlbehälter) unter Verwendung von Mahlkörpern aus Glas (\varnothing 1 mm) auf eine Kornverteilungskurve, so daß 60 Gew.% der Teilchen einen äquivalenten sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ (gemessen auf dem Sedigraph 5100) aufwiesen, aufgemahlen.

Rezeptur :

5000 g Marmor
20 g amphoteres Copolymer
40 entsprechend der Formel des Beispiel 2
(Viskosität 37 mPas)
2472 g Wasser zugeben

45	Viskosität in mPas:	nach 2 Std.	1 Tag	5 Tagen	8 Tagen	16 Tagen
		120	130	140	212	208
50	nach 30 Tagen					
		520				

55 Oberflächenladung nach 7 Tagen + 4,8 μ Val/g Feststoff.

In Beispiel 8 ist deutlich zu erkennen, daß beim erfindungsgemäßen Einsatz von amphoteren, gegen außen neutrale Polyelektrolyten bei hohen Konzentrationen eine sehr tiefe und über Wochen ausreichend stabile Viskosität auch bei durch Mahlen erzeugten feinteiligen Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder

Pigment Suspensionen herzustellen ist, wie sie als Füllstoff für die Papiererzeugung eingesetzt werden.

Beispiel 9 :

5 Eine 72 Gew.-%-ige wäßrige Aufschlämung von natürlichem Marmor mit einem äquivalent sphärischen mittleren Teilchendurchmesser von 12 μm (gemessen auf dem Sedigraph 5100) wurde mit der folgenden Rezeptur in einer Dymomill (0,6 l Mahlbehälter) unter Verwendung von Mahlkörpern aus Glas (\varnothing 1 mm) auf eine Kornverteilungskurve, so daß 60 Gew.% der Teilchen einen äquivalenten sphärischen Durchmesser < 2 μm (gemessen auf dem Sedigraph 5100) aufwiesen, aufgemahlen.

10 Rezeptur :
 5000 g Marmor
 25 g amphoteres Polymer
 aus Beispiel 5 wobei bei a) 95 Mol.% der Carboxylgruppen mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ neutralisiert und bei b) 95 Mol.% mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ neutralisiert wurden.
 15 2460 g Wasser zugeben

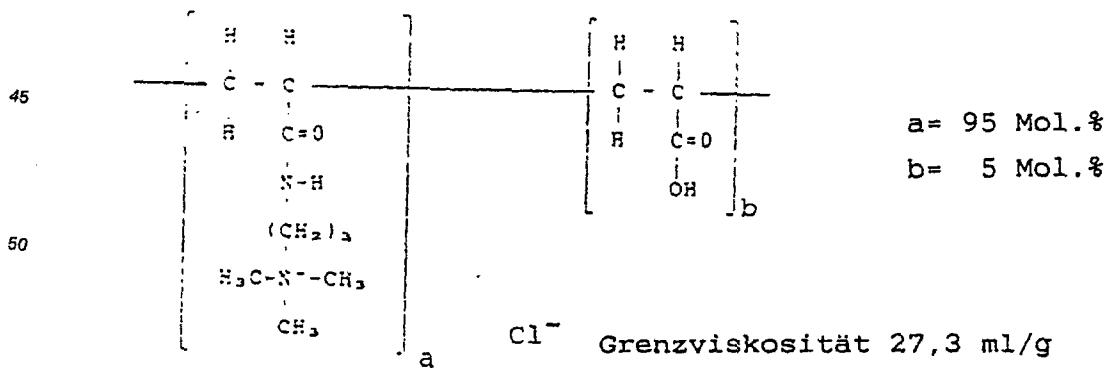
Viskosität in mPas:		nach 1 Std.	1 Tag	4 Tagen	8 Tagen	16 Tagen
	a) b)	96 104	110	130	140	160 155

20 25 Beispiel 9 zeigt, daß die erfindungsgemäße Calcium- und/oder Magnesiumneutralisation der Carboxylgruppen im amphoteren Polyelektrolyten trotz erheblich höherem Feststoffgehalt und nur gering mehr Dispergiermittel gegenüber dem Beispiel 8 nochmals bessere Viskosität bringt als derselbe nicht neutralisierte amphoterer Polyelektrolyt.

30 Beispiel 10 :

35 Eine 67 Gew.-%-ige wäßrige Aufschlämung von natürlichem Marmor mit einem äquivalent sphärischen mittleren Teilchendurchmesser von 12 μm (gemessen auf dem Sedigraph 5100) wurde mit der folgenden Rezeptur in einer Dymomill (0,6 l Mahlbehälter) unter Verwendung von Mahlkörpern aus Glas (\varnothing 1 mm) auf eine Kornverteilungskurve, so daß 60 Gew.% der Teilchen einen äquivalenten sphärischen Durchmesser < 2 μm (gemessen auf dem Sedigraph 5100) aufwiesen, aufgemahlen.

40 Rezeptur :
 5000 g Marmor
 17,5 g amphoteres kationisches Copolymer der folgenden Verbindung



55 2,5 g amphoteres Copolymer, wobei die anionischen und kationischen Gruppen im Verhältnis 1:1 vorliegen analog Beispiel 2 mit einer Viskosität von 37 mPas vor der Mahlung zugegeben
 2,5 g "wie die ersten 2,5 g" während der Vermahlung zugegeben

2472 g Wasser

	Viskosität : nach 2 Std.	1 Tag	4 Tagen	8 Tagen	16 Tagen
5	450 cP	450cP	520cP	615cP	730cP
	30 Tagen				
10	830cP				

Das Beispiel 10 zeigt, daß mit der erfindungsgemäßen Kombination von den erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten eine transportfähige, nicht sedimentierende Aufschlämmung von Calciumcarbonat durch Mahlen von grob gebrochenem Stein möglich ist. Die Viskosität bei hoher Konzentration ist gut.

Die in den Herstellungsbispieln 5 + 8 hergestellten Marmorslurries wurden im Vergleich zu einem, heute üblicherweise mit anionischen Dispergiermitteln hergestellten Marmorslurry auf ihre Retention bei der Papierherstellung untersucht.

	Testbedingungen:			
20	Stoff:	80 % Birkensulfat 20 % Kiefersulfat	Mahlgrad 23° SR	
25	Retentionshilfsmittel:	0,05 % Polyacrylamid (Grenzviskosität 700 ml/g)		

30 Durchführung der Retentionsuntersuchung nach Britt-Jar Firma Paper Research Material, SYRACUSE, U.S.A.:

1. 275 mlg 2%-ige Fasersuspension (at 3,63 g Fasern) sowie 275 ml des. Wasser ins Britt-Jar Gefäß geben;
2. Britt-Jar Rührer auf 700 U/min;
3. 25,4 ml 5%-ige Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigmentsuspension zugeben;
4. nach 20 sec. die entsprechende Menge Retentionsmittel zugeben;
5. nach weiteren 25 sec. Ablaufhahn öffnen und 100 ml Siebwasser ablaufen lassen.
6. Im Siebwasser wird der CaCO_3 -Anteil komplexometrisch nach aufschließen mit HCl oder mit Flammen-AAS bestimmt. Bei anderen Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten wird das Siebwasser über Membranfilter filtriert, verascht bei 600 °C, über einen alkalischen Schmelzaufschluß, z. B. mit NaOH/KOH im Zirkontiegel, in eine wasserlösliche Form gebracht und im angesäuerten Zustand mittels AAS bestimmt. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Umrechnungsfaktoren kann auf die jeweiligen Mineralien und/oder Füllstoffe und/oder Pigmente geschlossen werden.
7. Über den eingetragenen Anteil an Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten pro 100 ml und den im Siebwasser bestimmten Anteil an Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten pro 100 ml läßt sich die Füllstoffretention berechnen.

50

55

Resultate:	
Produkte:	Füllstoff-First-Pass-Retention
5 Anionisch stabilisierte CaCO ₃ -Suspension mit 60 % < 2 µm (0,15 % Natriumpolyacrylat spez. Visk. 0.35)	41,1 %
10 Anionisch stabilisierte CaCO ₃ -Suspension mit 70 % < 2 µm (0,3% Natriumpolyacrylat spez. Visk. 0.54)	35,3 %
CaCO ₃ -Suspension aus Herstellungsbeispiel 8	62,4 %
CaCO ₃ -Suspension aus Herstellungsbeispiel 5	65,8 %

Durch den Einsatz eines mit dem erfindungsgemäßen, neuen Herstellungsverfahren produzierten Marmorsuspension ist eine Steigerung der Füllstoffretention möglich ohne die Papierformation und Papierfestigkeit negativ zu beeinträchtigen, was einen enormen Sprung in der Entwicklung darstellt.

Die erfindungsgemäßen wäbrigen Suspensionen sowie das erfindungsgemäße Verfahren zu ihrer Herstellung weisen u.a. folgende Vorteile auf:

- Im Gegensatz zu den bis heute bekannten Verfahren ist es möglich, hochkonzentrierte (≥ 60 Gew.%) Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspension durch Naßvermahlung aus grob gebrochenem Rohstein herzustellen.

- Ein Füllstofferhöhung ohne nennenswerten Abfall der Reißfestigkeit des Papiers ist möglich, wodurch sich ein enormer ökonomischer Vorteil in der Papierfabrikation ergibt. Weiterhin ergab sich mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, daß eine Füllgraderhöhung von 15 Gew.% auf 17 Gew.% ohne nennenswerte Einbuße an Papierfestigkeit, speziell Reißfestigkeit, möglich ist.

25 Neueste Praxisversuche haben gezeigt, daß eine Füllstofferhöhung von 16 % auf 26 % erreichbar ist, ohne die Papiereigenschaften negativ zu beeinflussen.

- Die Suspensionen weisen eine ausgezeichnete Lagerstabilität bei tiefen Viskositäten ohne Sedimentationsproblem auf.

- In der Anwendung ergeben sich z.B. große Vorteile bezüglich der Füllstoffretention in der Papiererzeugung.

- Die Mahlung und Dispergierung ist unter hohen Mahlkräften und bei Siedetemperatur des Wassers möglich.

- Die ökologisch günstigste Transportmöglichkeit kann gewählt werden.

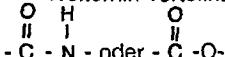
Eine vorzugsweise Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel eine Mischung aus einem oder mehreren kationischen Polyelektrolyten und/oder einem oder mehreren amphoteren kationischen Polyelektrolyten, bei welchen die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen, und einem oder mehreren teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyten und/oder einem oder mehreren teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyten, bei welchen die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen, ist.

40 Im folgenden werden die teilneutralisierten anionischen bzw. kationischen Polyelektrolyte und die teilneutralisierten amphoteren anionischen bzw. kationischen Polyelektrolyte kurz als erfindungsgemäße anionische bzw. erfindungsgemäße kationische Polyelektrolyte bezeichnet.

Vorteilhafterweise ist das Dispergiermittel eine Mischung aus einem oder mehreren homopolymeren kationischen Polyelektrolyten und/oder einem oder mehreren copolymeren amphoteren kationischen Polyelektrolyten, bei welchen die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen, und einem oder mehreren homo- und/oder copolymeren teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyten und/oder einem oder mehreren amphoteren anionischen teilneutralisierten Polyelektrolyten, bei welchen die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen.

50 Vorteilhafterweise trägt der kationische Polyelektrolyt und/oder amphotere kationische Polyelektrolyt, bei welchen die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen, die die positive Ladung erzeugende funktionelle Gruppe in einem Substituenten der ethylenischen Hauptkette.

Weiterhin vorteilhaft ist, daß der Substituent über



- C - N - oder - C - O -

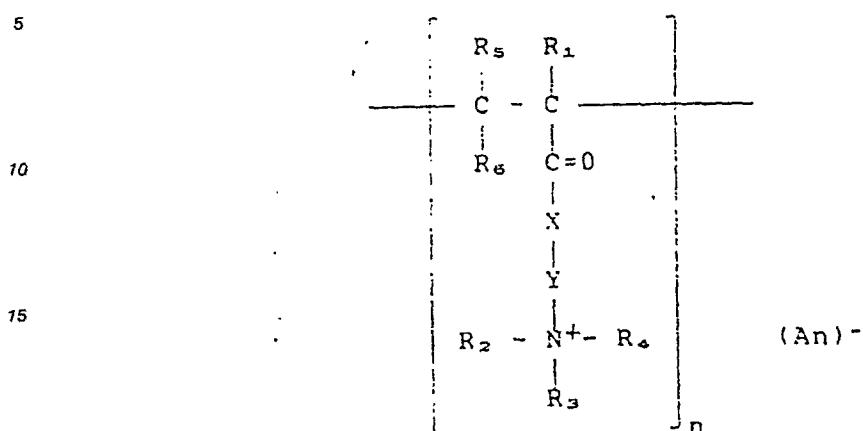
55 an der Hauptkette gebunden ist.

Weiterhin vorteilhaft ist, daß der kationische Polyelektrolyt quaternäre Ammoniumgruppen enthält und daß der amphotere kationische Polyelektrolyt, bei welchem die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen, quaternäre Ammoniumgruppen und Carboxylgruppen und/oder Sulfonsäuregruppen

pen und/oder saure phosphorsäureesterhaltige Gruppen enthält.

Insbesondere vorteilhaft ist, daß der kationische Polyelektrolyt eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der folgenden Verbindungen gemäß der folgenden allgemeinen Formel ist

5



20

wobei R_1 , R_5 und $\text{R}_6 = \text{H}$

- und/oder R_1 bis R_6

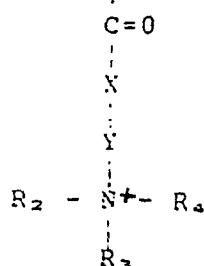
- Alkyl und/oder

- Aryl,

25 wobei R_5 auch

30

35



$\text{X} = \text{O}$ und/oder $\text{N}-\text{H}$

40 $\text{Y} = -\text{CH}_2-$ bis $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$

$n = 20$ bis 3000

und $(\text{An})^-$ = Chlorid und/oder Bromid und/oder Jodid und/oder HSO_4^- und/oder CH_3SO_4^- und/oder Nitrit sein kann.

Ganz besonders vorteilhaft ist, wenn gemäß dieser allgemeinen Formel

45 $\text{R}_1 = \text{H}$ oder $-\text{CH}_3$

$\text{R}_2 = -\text{CH}_3$ oder $-\text{C}_2\text{H}_5$

$\text{R}_3 = -\text{CH}_3$ oder $-\text{C}_2\text{H}_5$

$\text{R}_4 = -\text{CH}_3$ bis $-\text{C}_4\text{H}_9$ und Isomere

$\text{X} = \text{O}$ oder $\text{N}-\text{H}$

50 $\text{Y} = -\text{CH}_2-$ bis $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$

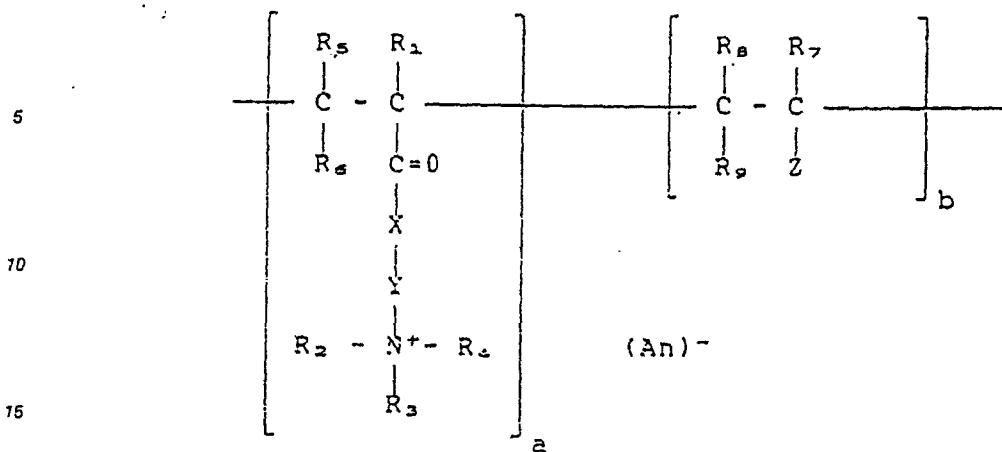
R_5 und $\text{R}_6 = \text{H}$,

insbesondere, wenn $\text{Y} = -(\text{CH}_2)_3-$ und

$\text{X} = -\text{NH}$ ist.

Vorteilhafterweise ist der amphotere kationische Polyelektrolyt, bei welchem die nichtneutralen Mono-

55 mereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen, eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der folgenden Verbindungen gemäß der folgenden allgemeinen Formel



wobei R₁, R₅, R₆ und R₇ = H

20

- und/oder R₁ bis R₇
- Alkyl und/oder
- Aryl,

wobei R₅ auch



35

sein kann,
R₈ und R₉ =
- H und/oder
- Alkyl und/oder

40

- Aryl sein kann;
R₈ oder R₉ auch



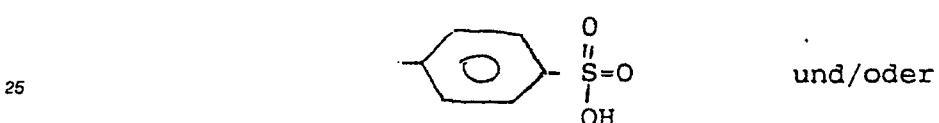
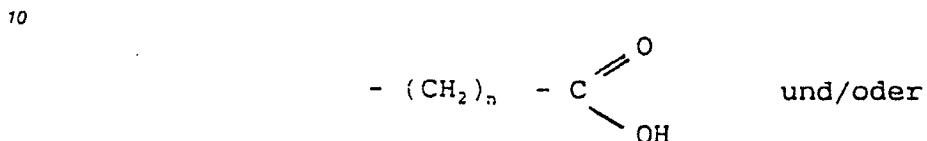
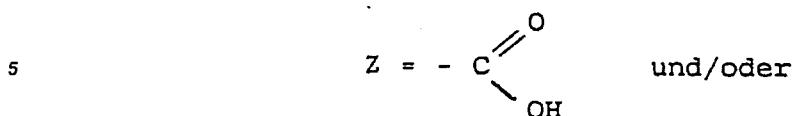
50

sein kann,
wenn



ist,
X = O und/oder N-H

Y = -CH₂- bis - C₅H₁₀-



eine saure Phosphorsäureester-Gruppe sein kann.

$$30 \quad a = 70 - 99 \text{ Mol.\%}$$

$\eta = 1 - 30$ mol. %

11 of 16

Insgesamt vorteilhaft ist, daß der amphoterische Kationische Polyelektrolyt eine Verbindung, gemäß

Insbesondere vorteinhaft ist, daß der amphotere kationische Polyelektrolyt eine Verbindung gemäß dieser allgemeinen Formel ist, wobei

R₁ = H oder -CH₃

R₂ = -CH₃ oder -C₂H₅

$R_3 = -CH_3$ oder $-C_2H_5$

R₄ = -CH₃ bis -C₆H₅ und Isomere

X = O oder N - H

Y = -CH₂-bis - C₅H₉-

R_5 und $R_6 = H$

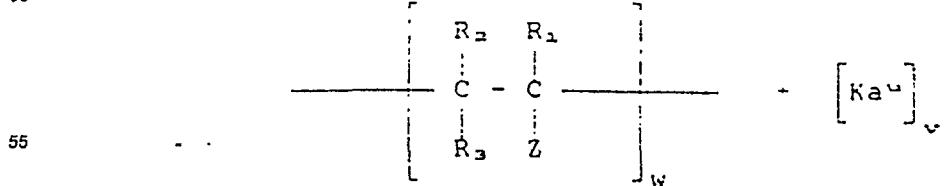
$R_7 = H$ oder $-CH_3$

$$R_8 \text{ und } R_9 = H.$$

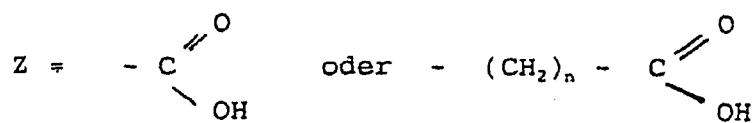
Ganz besond

Weiterhin vorteilhaft ist, wenn der anionische teilneutralisierte Polyelekt

dungen aus der Gruppe der folgenden Verbindungen gemäß der folgenden allgemeinen Formel ist

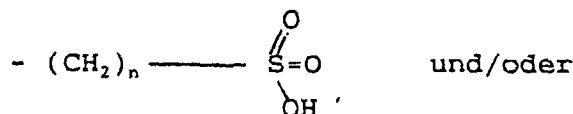


5



und/oder

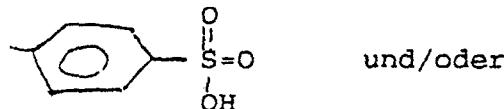
10



und/oder

15

20



und/oder

eine saure phosphorsäureester-Gruppe

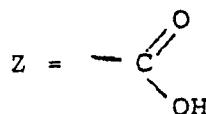
R₁ = - H oder - CH₃25 R₂ und R₃ = - H und/oder

- Alkyl und/oder

- Aryl

wobei R₂ oder R₃ auch Z sein kann, wenn

30



35

u = + I und/oder + II und/oder + III

Ka = Alkali- und/oder Erdalkali und/oder Erdmetallion

w = 59 bis 95 Mol.% pro Anzahl Z im Monomer

v = 5 bis 41 Mol.% geteilt durch u

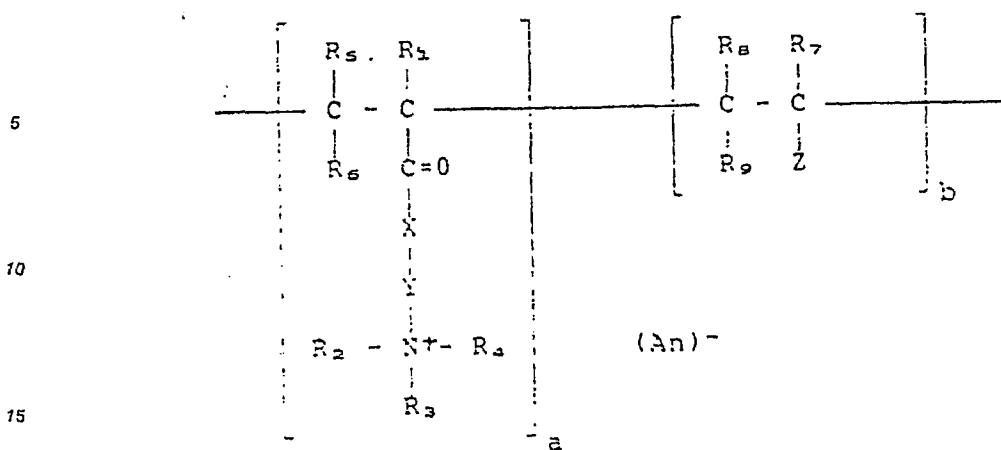
40 n = 1 - 12.

Weiterhin ist vorteilhaft, daß der teilneutralisierte anionische Polyelektrolyt eine Mischung aus einem oder mehreren der Homo- und/oder Copolymerisate von Verbindungen gemäß dieser allgemeinen Formel ist.

Weiterhin vorteilhaft ist, daß der amphotere anionische teilneutralisierte Polyelektrolyt, bei welchem die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen, eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Verbindungen gemäß der folgenden allgemeinen Formel ist:

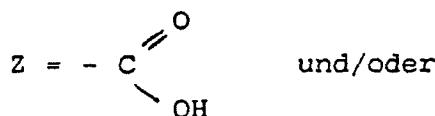
50

55

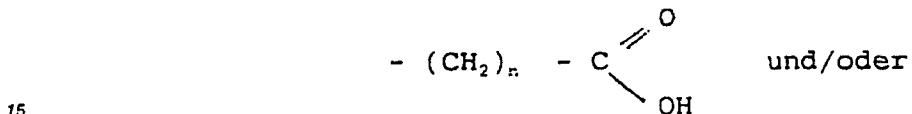


X = O und/oder N-H
 Y = -CH₂- bis -C₅H₁₀-

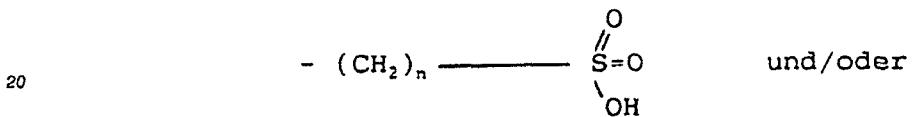
5



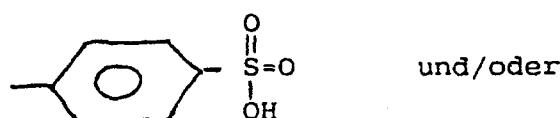
10



15



25



30 eine saure Phosphorsäureester-Gruppe sein kann.

a = 1 - 30 Mol.-%

b = 70 - 99 Mol.-%

n = 1 - 18

und (An)⁻ = Chlorid und/oder Bromid und/oder Jodid und/oder HSO₄⁻ und/oder CH₃SO₄⁻ und/oder Nitrit sein kann.

35 Insbesondere vorteilhaft ist, daß der amphotere anionische teilneutralisierte Polyelektrolyt eine oder mehrere Verbindungen gemäß dieser allgemeinen Formel ist, wobei

R₁ = H oder -CH₃

R₂ = -CH₃ oder -C₂H₅

R₃ = -CH₃ oder -C₂H₅

40 R₄ = -CH₃ bis -C₄H₉ und Isomere

X = O oder N - H

Y = -CH₂-bis -C₅H₁₀-

R₅ und R₆ = H

45 R₇ = H oder -CH₃

R₈ und R₉ = H,

sind.

Ganz besonders vorteilhaft ist, wenn (An)⁻ = Cl⁻ und Y = -(CH₂)₃- ist.

Eine weitere günstige Ausführungsform der Erfindung ist es, daß

50 der anionische teilneutralisierte Polyelektrolyt ein homo-und/oder copolymerer, und daß der amphotere anionische teilneutralisierte Polyelektrolyt, bei welchem die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen, je ein Carboxylgruppen- und/oder Sulfonsäuregruppen- und/oder saure Phosphorsäureestergruppen-enthaltender teilneutralisierter anionischer Polyelektrolyt ist.

Insbesondere ist es günstig, daß der teilneutralisierte anionische Polyelektrolyt eine teilneutralisierte Polyacrylsäure und/oder eine teilneutralisierte Polymethacrylsäure und/oder ein teilneutralisiertes Copolymer aus diesen ist.

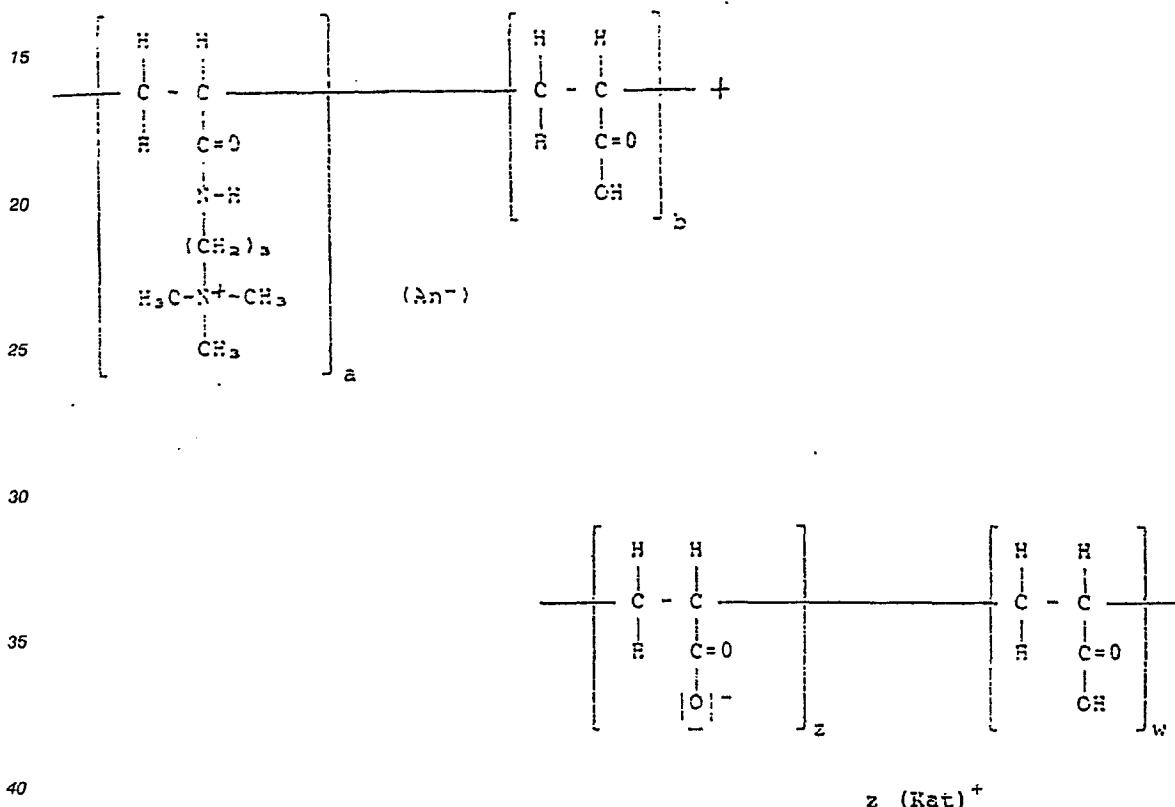
Vorteilhafterweise sind beim anionischen teilneutralisierten Polyelektrolyt und beim amphoteren anionischen teilneutralisierten Polyelektrolyt nur ein statistischer Teil der Säuregruppen mit einem ein- und/oder

mehrwertigen Kation neutralisiert.

Günstigerweise werden als Kationen Alkali- und/oder Erdalkali- und/oder Erdmetallkationen und/oder Amine und/oder Alkanolamine und/oder quaternäre Ammonium-Kationen verwendet, wobei insbesondere vorteilhaft als Kationen Na^+ und/oder K^+ und/oder Li^+ und/oder NH_4^+ und/oder Ca^{2+} und/oder Mg^{2+} und/oder Sr^{2+} verwendet werden. Ganz besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn als Kationen Alkali- und/oder Erdalkalikationen verwendet werden, insbesondere Alkalikationen und hier insbesondere Na^+ . NH_4^+ ist insbesondere ungeeignet, da es zu starker Geruchsbelästigung und Gesundheitsschädigung führt.

Dispergiermittel, die sich erfindungsgemäß besonders eignen, sind Mischungen gemäß den allgemeinen Formeln des Anspruchs 14 und/oder der amphoteren kationischen Polyelektrolyten des Anspruchs 15 und des Anspruchs 16 und/oder der amphoteren anionischen teilneutralisierten Polyelektrolyten des Anspruchs 15.

Besonders günstig ist eine Dispergiermittelmischung gemäß der folgenden allgemeinen Formel



wobei

$(\text{Kat})^+$ = Alkali- und/oder Erdalkali- und/oder Erdmetallkationen und/oder Amine und/oder Alkanolamine und/oder quaternäre Ammonium-Kationen

45 $(\text{An})^-$ = Chlorid, Bromid, Jodid, HSO_4^- , CH_3SO_4^- und/oder Nitrit

$a = 60 - 99$ Mol.-%

$b = 1 - 40$ Mol.-%

$z = 1 - 70$ Mol.-%

$w = 30 - 99$ Mol.-%.

50 Besonders vorteilhaft sind Dispergiermittelmischungen gemäß dieser allgemeinen Formel, wobei

$(\text{Kat})^+$ = Alkali- und/oder Erdalkalikationen

$(\text{An})^-$ = Chlorid, Bromid, Jodid, HSO_4^- , CH_3SO_4^- und/oder Nitrit

$a = 80 - 98$ Mol.-%

$b = 2 - 20$ Mol.-%

55 $z = 2 - 50$ Mol.-%

$w = 50 - 98$ Mol.-%.

Weiterhin vorteilhaft sind Dispergiermittelmischungen gemäß dieser allgemeinen Formel, wobei

$(\text{Kat})^+$ = Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , und/oder Sr^{2+}

(An)⁻ = Chlorid, Bromid, Jodid, HSO_4^- , CH_3SO_4^- und/oder Nitrit
 a = 85 - 97 Mol.%
 b = 3 - 15 Mol.%
 z = 3 - 30 Mol.%
 5 w = 70 - 97 Mol.%
 Ganz besonders günstige Ergebnisse werden erzielt, wenn die Dispergiermittelmischung eine Mischung dieser allgemeinen Formel ist, wobei
 (Kat)⁺ = Alkalion
 (An)⁻ = Halogenion
 10 a = 90 - 96 Mol.%
 b = 4 - 10 Mol.%
 z = 4 - 20 Mol.%
 w = 80 - 96 Mol.%
 Hervorragende Ergebnisse werden erzielt, wenn die Dispergiermittelmischung eine Mischung gemäß
 15 dieser allgemeinen Formel ist, wobei
 (Kat)⁺ = Na^+
 (An)⁻ = Cl^-
 a = 95 Mol.%
 b = 5 Mol.%
 20 z = 5 Mol.%
 w = 95 Mol.%
 Vorteilhaftweise sind der anionische Polyelektrolyt und/oder der amphotere anionische Polyelektrolyt mit Alkali-, und/oder Erdalkali und/oder Erdmetall-Kationen und/oder Aminen und/oder Alkanolaminen und/oder quaternären Ammonium-Kationen teilneutralisiert, wobei insbesondere Alkali- und/oder Erdalkali-
 25 Kationen, ganz besonders Alkali-Kationen und hier insbesondere Na^+ -Kationen geeignet sind.
 Günstigerweise sind beim anionischen Polyelektrolyten und/oder beim amphoteren anionischen Polyelektrolyten 1 bis 70 Mol.% der Säuregruppen neutralisiert. Besonders günstige Ergebnisse werden erzielt, wenn 2 bis 60 Mol.%, insbesondere wenn 3 bis 30 Mol.% der Säuregruppen neutralisiert sind, wobei ein Neutralisationsgrad von 5 Mol.% bis 10 Mol.% beste Ergebnisse erzielt.
 30 Nichtneutralisierte Polyacrylsäure ist ungeeignet, da sie bei + 20 °C bereits zu kristallisieren beginnt und somit nicht mehr dosierbar ist.
 Wenn die Kristallisation einmal eingetreten ist, muß die Polymerlösung auf 100 °C aufgeheizt werden, damit die Kristalle wieder aufgelöst werden.
 Im Winter und in kälteren Regionen ist eine Produktion mit nichtneutralisierten Polyacrylsäuren undenkbar.
 35 Es ist vorteilhaft, daß die spezifische Viskosität "Eta" des teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyten und/oder des amphoteren anionischen Polyelektrolyten in der Mischung mit dem kationischen und/oder dem amphoteren kationischen Polyelektrolyten, gemessen in der vollen Salzform, zwischen 0,2 und 1,0 liegt. Insbesondere vorteilhaft ist, daß "Eta" zwischen 0,35 und 0,6 liegt und es ist ganz besonders günstig, wenn "Eta" 0,55 beträgt.
 40 Es ist vorteilhaft, daß der Polymerisationsgrad des kationischen Polyelektrolyten und/oder des amphoteren kationischen Polyelektrolyten in der Mischung mit dem teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyten und/oder dem amphoteren anionischen teilneutralisierten Polyelektrolyten, gemessen über die Grenzviskosität, im Bereich von 5 ml/g bis 50 ml/g liegt. Ganz besonders vorteilhaft ist ein Polymerisationsgrad im Bereich von 15 ml/g bis 40 ml/g, wobei ein Bereich von 25 ml/g bis 35 ml/g insbesondere bevorzugt wird.
 45 Vorteilhaftweise besteht die Dispergiermittelmischung aus
 70 - 98 Gew.% kationischem Polyelektrolyt und/oder amphotrem kationischen Polyelektrolyt und
 2 - 30 Gew.% anionischem teilneutralisierten Polyelektrolyt und/oder amphotrem teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyt.
 Weiterhin vorteilhaft kann eine Dispergiermittelmischung aus
 50 75 - 95 Gew.% der erfindungsgemäßen kationischen Polyelektrolyten und 5 - 25 Gew.% der erfindungsgemäßen anionischen Polyelektrolyten verwendet werden. Weiterhin günstig sind Dispergiermittelmischungen aus 80 - 90 Gew.% der erfindungsgemäßen kationischen Polyelektrolyten und 10 bis 20 % der erfindungsgemäßen anionischen Polyelektrolyten. Ganz besonders vorteilhaft geeignet sind Dispergiermittelmischungen aus 80 bzw. 90 Gew.% der erfindungsgemäßen kationischen Polyelektrolyten und 20 bzw. 10 Gew.% der erfindungsgemäßen anionischen Polyelektrolyten.
 Vorteilhaftweise beträgt das Mischungsverhältnis von kationischem Polyelektrolyt zu amphotrem kationischen Polyelektrolyt in der Mischung mit dem teilneutralisierten anionischen und/oder dem teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyt 0 - 100 Gew.% kationischer Polyelektrolyt und 100 - 0

Gew.% amphoterer kationischer Polyelektrolyt. Weiterhin bevorzugt ist ein Mischungsverhältnis von 0 bis 30 Gew.% kationischem Polyelektrolyt und 70 bis 100 Gew.% amphoterer kationischer Polyelektrolyt, insbesondere ein Mischungsverhältnis von 0 bis 20 Gew.% kationischer Polyelektrolyt und 80 bis 100 Gew.% amphoterer kationischer Polyelektrolyt.

5 Vorzugsweise beträgt die molare Zusammensetzung der einzelnen Komponenten im teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyten in der Mischung mit dem kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyten zwischen 0 Mol.% bis 100 Mol.% Acrylsäure und 100 Mol.% bis 0 Mol.% anderer Monomere. Günstigerweise sind

10 die anderen Monomere carboxylgruppenhaltig und/oder sulfonsäuregruppenhaltig und/oder saure phosphorsäureestergruppenhaltig.

Insbesondere günstig ist, daß die molare Zusammensetzung der einzelnen Komponenten im teilneutralisierten anionischen amphoteren Polyelektrolyten in der Mischung mit dem kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyten zwischen 0 Mol.% bis 99 Mol.% Acrylsäure und 100 % bis 1 Mol.% anderer Monomere liegt.

15 Ganz besonders günstige Ergebnisse werden erzielt, wenn die anderen Monomere carboxylgruppenhaltig und/oder sulfonsäuregruppenhaltig und/oder saure phosphorsäureestergruppenhaltig und/oder eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel des Anspruchs 6 sind.

20 Ganz besonders vorteilhaft ist, daß der anionische Polyelektrolyt teilneutralisierte Acrylsäure ist. Vorteilhafterweise sind 2 - 80 Mol.% der Säuregruppen des anionischen Polyelektrolyten neutralisiert, insbesondere vorteilhaft 3 bis 70 Mol.% und ganz besonders vorteilhaft 3 bis 10 Mol.% der Säuregruppen.

25 Erfindungsgemäß enthalten die Mineralien bzw. Füllstoffe bzw. Pigmente insbesondere Elemente aus der zweiten und/oder dritten Hauptgruppe und/oder aus der vierten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthalten. Günstigerweise werden calcium- und/oder siliziumhaltige und/oder aluminiumhaltige und/oder titanhaltige Mineralien und/oder Füllstoffe und/oder Pigmente verwendet, wobei calciumcarbonathaltige Mineralien und/oder Füllstoffe und/oder Pigmente bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt sind natürliches Calciumcarbonat und/oder präzipitiertes Calciumcarbonat und/oder Marmor und/oder Kreide und/oder Dolomit und/oder dolomithaltiges Calciumcarbonat.

30 Die wässrige Suspension besteht bevorzugt aus 97,0 Gew.% bis 99,89 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und 0,11 Gew.% - 3,0 Gew.% einer Mischung aus kationischem und/oder amphoterem kationischen und teilneutralisiertem anionischen und/oder teilneutralisiertem amphoterem anionischen Polyelektrolyt, bei einem Feststoffgehalt von 60 - 80 Gew.%, bezogen auf daß trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment.

35 Weiterhin günstig ist es, daß die wässrige Suspension aus 98,5 Gew.% bis 99,8 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und 0,2 Gew.% - 1,5 Gew.% einer Mischung aus kationischem und/oder amphoterem kationischen und teilneutralisiertem anionischen und/oder teilneutralisiertem amphoterem anionischen Polyelektrolyt, bei einem Feststoffgehalt von 60 - 75 Gew.%, bezogen auf daß trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment, besteht.

40 Weiterhin gute Ergebnisse werden erzielt, wenn die wässrige Suspension aus 99,2 Gew.% bis 99,65 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und 0,35 Gew.% - 0,8 Gew.% einer Mischung aus kationischem und/oder amphoterem kationischen und teilneutralisiertem anionischen und/oder teil neutralisiertem amphoterem anionischen Polyelektrolyt, bei einem Feststoffgehalt von 60 - 70 Gew.%, bezogen auf daß trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment besteht.

45 Hervorragende Ergebnisse werden erzielt, wenn die wässrige Suspension besteht aus 99,6 Gew.% bzw. 99,05 Gew.% bzw. 99,1 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und 0,4 Gew.% bzw. 0,95 Gew.% bzw. 0,9 Gew.% einer Mischung aus kationischem und/oder amphoterem kationischen und teilneutralisiertem anionischen und/oder teilneutralisiertem amphoterem anionischen Polyelektrolyt, bei einem Feststoffgehalt von 67 Gew.% bzw. 67 Gew.% bzw. 60 Gew.%, bezogen auf daß trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment, bei einer Kornverteilung, so daß 50 60 Gew.% bzw. 70 Gew.% bzw. 90 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser < 2 μm aufweisen.

55 Vorteilhafterweise ist der anionische Polyelektrolyt und/oder amphoter anionische Polyelektrolyt in der Mischung mit dem kationischen und/oder amphoter kationischen Polyelektrolyten mit einem ein- und/oder mehrwertigen Kation teilneutralisiert. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn der anionische Polyelektrolyt und/oder amphoter anionische Polyelektrolyt in der Mischung mit dem kationischen und/oder amphoter kationischen Polyelektrolyten mit Alkalimetall-Kationen und/oder Aminen und/oder Alkanolaminen und/oder quaternären Ammoniumverbindungen, insbesondere aber mit Na^+ und/oder Ca^{2+} und/oder Mg^{2+} teilneutralisiert ist.

Die Grenzviskosität der in der wäßrigen Suspension verwendeten kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyten liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 9,2 ml/g und 48,5 ml/g, insbesondere bevorzugt aber im Bereich zwischen 16,2 ml/g und 31,2 ml/g.

Eine weitere vorzugsweise Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens ist durch folgende 5 Verfahrensschritte gekennzeichnet:

- a) eine wäßrige Suspension von Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten wird zusammen mit der erfundungsgemäßen Dispergier- und Mahlhilfsmittelmischung naßvermahlen, wobei
- b) ein Teil des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyts vor der Vermahlung und
- c) ein Teil des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyts während der Vermahlung und/oder
- d) ein Teil des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyts nach der Vermahlung,
- e) und der kationische und/oder amphotere kationische Polyelektrolyt vollständig vor der Vermahlung 10 oder nur
- f) ein Teil des kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyts vor der Vermahlung und
- 15 g) ein Teil des kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyts während der Vermahlung und/oder:
- h) ein Teil des kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyts nach der Vermahlung 20 hinzugegeben werden.

Besonders vorteilhaft ist ein Verfahren, in welchem

- a) 10 - 90 Gew.% des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyts vor der Vermahlung und
- b) 10 - 90 Gew.% des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyts während der Vermahlung und/oder
- c) 0 - 80 Gew.% des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyts nach der Vermahlung,
- d) 50 - 100 Gew.% des kationischen und/oder kationischen amphoteren Polyelektrolyts vor der 25 Vermahlung und
- e) 0 - 50 Gew.% des kationischen und/oder kationischen amphoteren Polyelektrolyts während der Vermahlung und/oder
- f) 0 - 50 Gew.% des kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyts nach der Vermahlung zugegeben werden.

30 35 Gute Resultate werden erzielt, wenn ein Verfahren angewandt wird, bei welchem

- a) 20 - 40 Gew.% des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyts vor der Vermahlung und
- b) 60 - 80 Gew.% des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyts während der Vermahlung und/oder
- c) 0 - 20 Gew.% des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyts nach der Vermahlung,
- d) 50 - 100 Gew.% des kationischen und/oder kationischen amphoteren Polyelektrolyts vor der 40 Vermahlung und
- e) 0 - 50 Gew.% des kationischen und/oder kationischen amphoteren Polyelektrolyts während der Vermahlung und/oder
- f) 0 - 50 Gew.% des kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyts nach der Vermahlung zugegeben werden.

45 Sehr gute Resultate werden erzielt, wenn ein Verfahren angewandt wird, bei welchem

- a) 25 - 35 Gew.% des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyts vor der Vermahlung und
- b) 65 - 75 Gew.% des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyts während der Vermahlung und/oder
- c) 0 - 10 Gew.% des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyts nach der Vermahlung, und
- d) 70 - 100 Gew.% des kationischen und/oder kationischen amphoteren Polyelektrolyts vor der 50 Vermahlung und
- e) 0 - 30 Gew.% des kationischen und/oder kationischen amphoteren Polyelektrolyts während der Vermahlung und/oder

f) 0 - 30 Gew.% des kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyts nach der Vermahlung zugegeben werden.

Hervorragende Ergebnisse werden bei einem Verfahren erzielt, wobei

- a) 30 Gew.% des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyts vor der Vermahlung und
- b) 70 Gew.% des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyts während der Vermahlung und
- c) 100 Gew.% des kationischen und/oder kationischen amphoteren Polyelektrolyts vor der Vermahlung zugegeben werden.

10 Erfindungsgemäß erfolgt die Verwendung der wässrigen Suspension von Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten bei der Papierherstellung bzw. in der Papiererzeugung. Weitere Verwendungen betreffen die Oberflächenbehandlung (Pigmentierung der Papieroberfläche in der Leimpresse der Papiermaschine, die Verwendung in der Papierstreicherei, im Vorstrich bzw. im Deckstrich bei der Papierstreicherei, im Holzschliff zur Störstoffbekämpfung, im Streichereiausschuß zur Störstoffbekämpfung (Pitchkontrolle), im Kreislaufwasser der Papiermaschine zur CSB-Erniedrigung (chemischer Sauerstoffbedarf-Erniedrigung), in der Kläranlage zur Abwasserbehandlung, zur Vorflockung anionisch stabilisierter Pigment- und/oder Mineral- und/oder Füllstoff-Suspensionen in der Papiererzeugung bzw. zur Vorflockung (Immobilisierung) von Streichfarben in der Streicherei.

15 Es ist erfindungsgemäß gelungen, eine Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspension durch Mahlen bei hohen Feststoffgehalten von ≥ 60 Gew.% herzustellen, bei welcher die Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigmentteilchen sowohl elektrostatisch positiv wie wahrscheinlich auch sterisch stabilisiert sind und die Suspension über Wochen viskositätsstabil bleibt und z. B. die Retention bei der Papierherstellung vorzüglich ist.

Überraschenderweise und nicht voraussehbar ist die Tatsache, daß bei der geeigneten Kombination eines oder mehrerer kationischer Polyelektrolyte und/oder eines oder mehrerer amphoteren kationischer Polyelektrolyte und eines oder mehrerer teilneutralisierter anionischer Polyelektrolyte und/oder eines oder mehrerer amphoteren anionischer teilneutralisierter Polyelektrolyte sowie der geeigneten Zugabestelle der Polyelektrolyte vor, während und/oder nach dem Mahlprozeß, bei den hohen Scherkräften und Temperaturen, wie sie beim Naßvermahlen auftreten, keine gegenseitige Neutralisation der entgegengesetzt geladenen

20 Polymere und somit Koagulation der Polymere eintritt. Im Gegensatz dazu wird eine optimale Mahlung und Stabilisierung der Suspension dadurch bewirkt, daß die erfindungsgemäßen anionischen Polyelektrolyte

- a) vermutlich als Brückenbildner zwischen den Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigmentteilchen und den erfindungsgemäßen kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyten wirken, wobei der so auf der Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigmentoberfläche fixierte kationische und/oder amphotere kationische Polyelektrolyt dem Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigmentteilchen eine positive Ladung gibt und dadurch zu einer elektrostatisch positiven Stabilisierung des Systems führt, und
- b) erfindungsgemäß durch weitere Zugaben der erfindungsgemäßen anionischen Polyelektrolyte während und/oder nach der Mahlung diese vermutlich als Brückenbildner zwischen den kationischen Polymerketten des kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyts wirken, wobei vermutlich eine Überstruktur entsteht, welche die Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigmentteilchen sterisch stabilisiert, was zu einer wesentlich tieferen, stabilen Viskosität bei hoher Konzentration führt, als wenn die gesamte Menge an erfindungsgemäßem anionischem Polyelektrolyt zu Beginn der Mahlung zugegeben wird.

Überraschend und nicht voraussehbar ist ebenfalls die Tatsache, daß der Neutralisationsgrad der erfindungsgemäßen anionischen Polyelektrolyte mit ein- und/oder mehrwertigen Kationen einen ausschlaggebenden Einfluß auf die Lagerstabilität der Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspension hat, d. h. auf die Viskositätskonstanz der Suspension über die Zeit.

Beim Einsatz von mit 100 Mol.% natriumneutralisierten anionischen Polyelektrolyten, wie sie in den Beispielen der EP 0278602 A 1 verwendet werden, steigt die Viskosität über die Zeit stark an, so daß die

25 Suspension unbrauchbar wird.

Bei Verwendung eines erfindungsgemäß mit ein- und/oder mehrwertigen Kationen teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyten und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyten bleibt dagegen die Viskosität proportional zum Neutralisationsgrad über Tage bis Wochen stabil. Je tiefer der Neutralisationsgrad mit einwertigen Kationen, desto besser die Lagerstabilität. Am besten geeignet sind

30 Neutralisationsgrade von 5 - 10 Mol.%. Mehrwertige Kationen, wie Calcium und/oder Magnesium, haben einen geringeren negativen Einfluß auf die Lagerstabilität.

Bei nichtneutralisierten anionischen Polyelektrolyten, im speziellen bei Polyacrylsäure, ergibt sich das Problem, daß eine üblicherweise 40 Gew.-%ige wässrige Polymerlösung sehr hochviskos ist sowie

normalerweise eine Kristallisationstemperatur über 0 °C aufweist. Polyacrylsäure kristallisiert bereits bei 20 °C. Dies führt zu Problemen bei der Dosierung, vor allem in kalten Jahreszeiten und speziell in Skandinavien. Dadurch ergibt sich eine unregelmäßige Dosierung, die zu großen Viskositätsschwankungen bei den herzustellenden Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigmentsuspensionen führt.

5 Bei den erfindungsgemäßen, anionischen Polyelektrolyten ist dies jedoch nicht der Fall.
 Eine gute Lagerstabilität in Bezug auf die Viskosität und das Absetzverhalten ist vor allem beim Transport und bei großen Lagertanks von ausschlaggebender Bedeutung, um den Verderb der Ware zu verhindern. Mit den erfindungsgemäß hergestellten Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspension ist es möglich, den Produktionsort (Herstellungsort der Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspension) sowie den Verbraucherort (z. B. Papierfabrik) frei zu wählen. Der Produktionsort kann so den geologischen Vorkommen der Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Vorkommen angepaßt werden, und es muß nicht aus rein logistischen Gründen der Standort des Kunden mitberücksichtigt werden.

10 Eine wässrige Suspension von Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten mit einem Feststoffgehalt \geq 60 Gew.-%, bezogen auf die trockenen Mineralien und/oder Füllstoffe und/oder Pigmente, wird erfindungsgemäß durch Mahlen eines grob gebrochenen Rohgestein hergestellt, wobei eine Kombination aus einem teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyten und einem kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyten in der Weise eingesetzt wird, so daß der gesamte bzw. ein Teil des kationischen und/oder des amphoteren kationischen Polyelektrolyten und nur ein Teil des teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyten und/oder des teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyten zu Beginn der Mahlung zugesetzt wird und weitere Teile der erfindungsgemäßen anionischen Polyelektrolyten während der Mahlung und/oder nach der Mahlung zur Viskositätsenkung zugegeben werden.

15 Obwohl der kationische und/oder amphoter kationische Polyelektrolyt im Überschuß vorhanden ist und sich dadurch eine positive Ladung auf den Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigmentteilchen befindet, bewirkt eine weitere Zugabe des erfindungsgemäßen anionischen und/oder amphoteren anionischen Polyelektrolyten während dem Mahlen und/oder nach dem Mahlen eine nicht voraussehbare enorme Viskositätsabsenkung.

20 Bei der erfindungsgemäß Teilneutralisation des anionischen und/oder amphoteren anionischen Polyelektrolyten mit ein- und/oder mehrwertigen Kationen ergibt sich zudem eine sehr stabile Viskosität über mehrere Wochen. Dieser Effekt konnte mit keinem, dem Stand der Technik entsprechenden System erreicht werden.

25 In den Beispielen nach dem Stand der Technik mußte die Mahlung wegen Blockierens der Mühle vor Erreichen der gewünschten Feinheit abgebrochen werden. Das Blockieren der Mühle kam durch einen enormen Viskositätsanstieg während dem Mahlen zustande.

30 35 Die Viskositäts erhöhung röhrt vermutlich daher, daß normalerweise kationische polymere Polyelektrolyte mit polymeren anionischen Polyelektrolyten unter Salzbildung miteinander reagieren und sich gegenseitig neutralisieren und ausfallen. Bei der erfindungsgemäß Polyelektrolytkombination und den erfindungsgemäß Zugabestellen tritt dies überraschenderweise nicht ein, vielmehr tritt eine nicht eindeutig erklärbare starke Viskositätserniedrigung ein. Der während der Mahlung und/oder nachträglich zugegebene erfindungsgemäß anionische und/oder amphoter anionische Polyelektrolyt wirkt auf den kationischen und/oder amphoter kationischen Polyelektrolyten nicht ladungsneutralisierend, wie dies eigentlich zu erwarten wäre.

40 45 Die für die Anwender, vornehmlich die Papierindustrie, ideale Kornverteilung, Konzentration und tiefe Viskosität der Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspensionen können nach dem erfindungsgemäß Verfahren in einem Arbeitsgang hergestellt werden, was einen enormen ökonomischen und qualitativen Fortschritt darstellt.

- Vorzugsweise beträgt die Konzentration der wässrigen Aufschlämmung 60 - 70 Gew.-%, bezogen auf das trockene Mineral.
 - Vorzugsweise hat das Rohmaterial vor dem Mahlprozeß erfindungsgemäß einen mittleren äquivalent sphärischen Teilchendurchmeser von 10 - 50 μm (gemessen auf dem Sedigraph 5100).

50 55 Bei der Mahlung dient also vermutlich der erfindungsgemäß anionische und/oder amphoter anionische Polyelektrolyt, welcher von seinen chemischen Eigenschaften her auf die beim Mahlen neu gebildete Oberfläche des Minerals und/oder Füllstoffs und/oder Pigments aufzieht, als Brückebildner zwischen dem Mineral und/oder Füllstoff und/oder Pigment und dem kationischen und/oder amphoter kationischen Polyelektrolyten. Der dadurch in genügendem Maße fixierte kationische und/oder amphoter kationische Polyelektrolyt gibt dem Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigmentteilchen eine positive Ladung. Zudem wirkt vermutlich der in weiteren Schritten zur Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspension zugegebene erfindungsgemäß anionische und/oder amphoter anionische Polyelektrolyt mit der erfin-

dungsgemäßen Kettenlänge als Brückenbildner zwischen den Polymerketten des kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyten, was zu größeren Polymerkettenverbänden führt, welche die Mineralteilchen vermutlich zusätzlich sterisch stabilisieren.

Bei der Mahlung dient der kationische und/oder amphotere kationische Polyelektrolyt, welcher, unter 5 stützt durch den erfundungsgemäßen anionischen und/oder amphoteren anionischen Polyelektrolyten, vermutlich auf die Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigmentoberfläche aufzieht, als positiver Ladungsträger und stabilisiert so die Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigmentteilchen positiv.

Durch die vermutete Brückenbildung zwischen dem erfundungsgemäßen anionischen und/oder amphoteren anionischen Polyelektrolyten und dem kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyten 10 wird zudem vermutlich eine sterische Stabilisierung der Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigmentteilchen bewirkt.

Geeignete Mischungen des erfundungsgemäßen anionischen und/oder amphoteren anionischen Polyelektrolyten und des kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyten vor dem Mahlen sind erfundungsgemäß:
15 teilneutralisierter anionischer und/oder teilneutralisierter amphoterer anionischer Polyelektrolyt zu kationischer und/oder amphoterer kationischer Polyelektrolyt = 1:10 bis 1:40
vorzugsweise
für Marmor 1:12
für Champagnekreide 1:30

20 Während und/oder nach dem Mahlen wird je nach Konzentration und gewünschter Endviskosität nochmals teilneutralisierter anionischer und/oder teilneutralisierter amphoterer anionischer Polyelektrolyt zugegeben. Vorzugsweise ca. doppelt so viel wie vor der Mahlung.

25 Weitere erfundungsgemäße Beispiele

Beispiel 11:

30 Wie Beispiel 1a (Stand der Technik), jedoch teilneutralisierte Polyacrylsäure wie Beispiel 12.

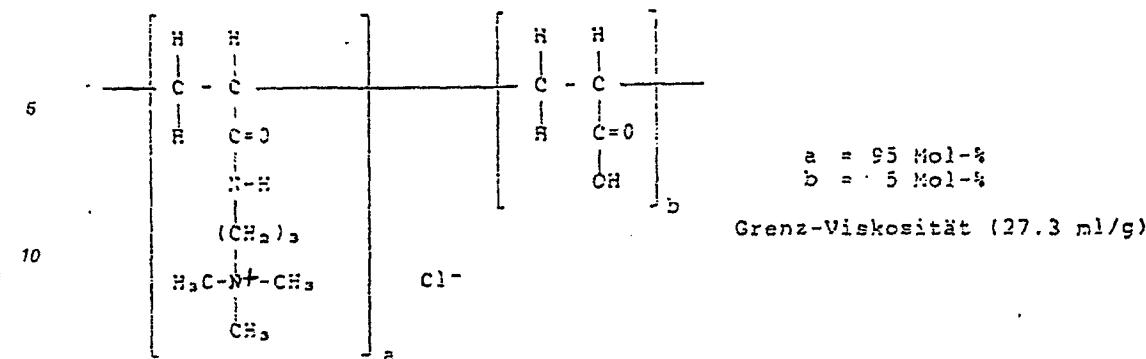
35

Viskosität in mPas			
	nach 1 Std.	1 Tag	15 Tage
	144	152	280

40 Das Beispiel 11 zeigt deutlich, daß im Gegensatz zum Beispiel 1a (Stand der Technik) mit einer teilneutralisierten Polyacrylsäure eine wesentlich bessere Lagerstabilität über mehrere Wochen erreicht wird.

45 Beispiel 12:

Eine 70 Gew.-%-ige wässrige Aufschlämung von natürlichem Marmor mit einer Kornverteilung, so daß 60 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser < 2 μm aufweisen (gemessen auf dem Sedigraph 5100), wurden mit 0,33 Gew.-%, bez. auf den trockenen Marmor, des folgenden Copolymers 50 (amphoteres, kationisches Polymer),



Beispiel 14:

5 Eine 70 Gew.%-ige wäßrige Aufschlämmung von natürlichem Marmor mit einer Kornverteilung, so daß 60 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ aufweisen (gemessen auf dem Sedigraph 5100), wurden mit 0,33 Gew.%, bez. auf den trockenen Marmor, des Copolymers aus Beispiel 12 und 0,06 Gew.%, bez. auf den trockenen Marmor, Polyacrylsäure (spez. Viskosität 0,35) mit einem verschiedenen Neutralisationsgrad der Carboxylgruppen mit Natronlauge, unter starkem Rühren dispergiert (8000 U/min Rührscheibendurchmesser 50 mm).

10	Neutralisationsgrad der Carboxylgruppen der Polyacrylsäure	Viskosität der Suspension			
		nach 1 Std.	nach 6 Tg.	nach 12 Tg.	nach 18 Tg.
15	100 Mol.% neutr.	148 mPas	640 mPas	1560 mPas	>3000 mPas
	70 Mol.% neutr.	128 mPas	350 mPas	1075 mPas	1420 mPas
	50 Mol.% neutr.	112 mPas	176 mPas	720 mPas	1075 mPas
	30 Mol.% neutr.	112 mPas	172 mPas	460 mPas	720 mPas
20	10 Mol.% neutr.	112 mPas	128 mPas	172 mPas	156 mPas

25 Die beste Langzeitstabilität wird mit einer Polyacrylsäure, bei welcher 5 - 10 Mol.% der Carboxylgruppen neutralisiert sind, erreicht.

Beispiel 15:

30 Eine 70 Gew.%-ige wäßrige Aufschlämmung von natürlichem Marmor mit einer Kornverteilung, so daß 60 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ aufweisen (gemessen auf dem Sedigraph 5100), wurde mit 0,33 Gew.%, bez. auf den trockenen Marmor, verschiedener prozentualer molarer Zusammensetzungen des Copolymers aus Beispiel 12 und 0,06 Gew.%, bez. auf den trockenen Marmor, des teilneutralisierten Polyacrylates (spez. Viskosität 0,35, aus Beispiel 12) unter starkem Rühren dispergiert (8000 U/min Rührscheibendurchmesser 50 mm).

40	Mol.% kationisches	Mol.% anionisches	Viskosität der Suspension	
			Monomer	nach 1 Std.
45	80 Mol.%	20 Mol.%	680 mPas	
	87 Mol.%	13 Mol.%	580 mPas	
	95 Mol.%	5 Mol.%	172 mPas	
	100 Mol.%	0 Mol.%	420 mPas	

50 Die optimale Monomerzusammensetzung des kationischen Polyelektrolyten liegt bei 95 Mol.% kationischer Verbindung und 5 Mol.% anionischer Verbindung.

Beispiel 16:

55 Eine 67 Gew.%-ige wäßrige Aufschlämmung von natürlichem Marmor mit einem äquivalent sphärischen mittleren Teilchendurchmesser von $12 \mu\text{m}$ (gemessen auf dem Sedigraph 5100) wurde mit der folgenden Rezeptur in einer Dynomill (0,6 l Mahlbehälter) unter Verwendung von Mahlkörpern aus Glas ($\varnothing 1 \text{ mm}$) auf eine Kornverteilungskurve, so daß 60 Gew.% der Teilchen einen äquivalenten sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ (gemessen auf dem Sedigraph 5100) aufwiesen, aufgemahlen.

Rezeptur:

5000 g Marmor

15 g amphoteres, kationisches Polymer entsprechend der Formel des Beispiels 12

1,35 g Polyacrylsäure (spez. Viskosität 0,54), 5 Mol.% der Carboxylgruppen neutr. mit NaOH, vor der 5 Mahlung zugegeben

3,15 g Polyacrylsäure (spez. Viskosität 0,54), 5 Mol.% der Carboxylgruppen neutr. mit NaOH, während der Mahlung zugegeben

2472 g Wasser

10

Viskosität:	nach 2 Std.	1 Tag	5 Tage	10 Tage	20 Tage
	200	116	148	104	104
mPas					

15

In Beispiel 16 ist deutlich zu erkennen, daß bei der erfindungsgemäßen Art und Kombination von 20 anionischen und kationischen Polyelektrolyten eine sehr tiefe und über Wochen stabile Viskosität auch bei durch Mahlen erzeugten feinteiligen Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment Suspensionen herzustellen ist.

25 Beispiel 17:

Eine 67 Gew.-%-ige wäßrige Aufschlämung von Champagnekreide mit einem äquivalent sphärischen mittleren Teilchendurchmesser von

30 12 μm (gemessen auf dem Sedigraph 5100) wurde mit der folgenden Rezeptur in einer Dynomill (0,6 l Mahlbehälter) unter Verwendung

von Mahlkörpern aus Glas (\varnothing 1 mm) auf eine Kornverteilungskurve, so daß 67 Gew.% der Teilchen einen äquivalenten sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ (gemessen auf dem Sedigraph 5100) aufwiesen, aufgemahlen.

Rezeptur:

35 5000 g Champagnekreide

25 g amphoteres, kationisches Polymer aus Beispiel 12

0,5 g Polyacrylsäure (spez. Viskosität 0,54) 5 Mol.% der Carboxylgruppen neutr. mit NaOH, vor der Mahlung zugegeben

2472 g Wasser

40

Viskosität in mPas					
nach 1 Std.	1 Tag	5 Tage	10 Tage	20 Tage	
2400	3900	>5000			

45

50 2,5 g Polyacrylsäure (spez. Viskosität 0,54), 5 Mol.% der Carboxylgruppen neutr. mit NaOH, 5 min nach der Mahlung unter intensivem Rühren zugegeben
(8000 U/min, Rührscheibendurchmesser 50 mm)

55

5

Viskosität in mPas					
	nach 1 Std.	1 Tag	5 Tage	10 Tage	20 Tage
	235	230	200	200	210

Im Beispiel 17 ist deutlich zu erkennen, daß auch eine nachträgliche Zugabe des erfindungsgemäßen anionischen Polyelektrolyten eine enorme Viskositätssenkung zur Folge hat und die Viskosität über Wochen stabil bleibt.

Beispiel 18:

15

Eine 60 Gew.-%-ige wäßrige Aufschlämmung von natürlichem Marmor mit einem äquivalent sphärischen mittleren Teilchendurchmesser von 12 μm (gemessen auf dem Sedigraph 5100) wurde mit der folgenden Rezeptur in einer Dynomill (0,6 l Mahlbehälter) unter Verwendung von Mahlkörpern aus Glas (\varnothing 1 mm) auf eine Kornverteilungskurve, so daß 88 Gew.% der Teilchen einen äquivalent

20 sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ (gemessen auf dem Sedigraph 5100) aufwiesen, aufgemahlen.

Rezeptur:

5000 g Marmor

40 g amphoteres, kationisches Polymer aus Beispiel 12

1,35 g Polyacrylsäure (spez. Viskosität 0,54), 5 Mol.% der Carboxylgruppen neutr. mit NaOH, vor der 25 Mahlung zugegeben

2,65 g Polyacrylsäure (spez. Viskosität 0,54), 5 Mol.% der Carboxylgruppen neutr. mit NaOH, während der Mahlung zugegeben

3363 g Wasser

30

Viskosität:	nach 1 Std.	1 Tag	4 Tage	8 Tage	11 Tage
	500	520	400	400	390
mPas					

35

Auch sehr hohe Feinheiten, wie sie in Streichrezepturen Verwendung finden, sind problemlos durch Mahlen von grob gebrochenem Rohgestein bei hohen Konzentrationen herstellbar.

40

Beispiel 19:

Eine 67 Gew.-%-ige wäßrige Aufschlämmung von natürlicher Campagnekreide mit einem äquivalent 45 sphärischen mittleren Teilchendurchmesser von 18 μm (gemessen auf dem Sedigraph 5100) wurde mit der folgenden Rezeptur in einer Dynomill (0,6 l Mahlbehälter) unter Verwendung von Mahlkörpern aus Glas (\varnothing 1 mm) auf eine Kornverteilungskurve, so daß 67 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ (gemessen auf dem Sedigraph 5100) aufwiesen, aufgemahlen.

Rezeptur:

50 5000 g Champagnekreide

37,5 g amphoteres, kationisches Polymer aus Beispiel 12

1,35 g Polyacrylsäure (spez. Viskosität 0,54), 5 Mol.% der Carboxylgruppen neutr. mit NaOH, vor der Mahlung zugegeben

7,65 g Polyacrylsäure (spez. Viskosität 0,54), 5 Mol.% der Carboxylgruppen neutr. mit NaOH, während der 55 Mahlung zugegeben

2486 g Wasser

Viskosität:	nach 1 Std.	1 Tag	4 Tage	7 Tage
	212	170	132	124 mPas

5

10 Beispiel 20:

15 Im Pilot-plant-Maßstab wurde der in Beispiel 16 verwendete natürliche Marmor in einer vertikal angeordneten Perlmill (Süssmeier mit 180 l Inhalt) mit Mahlkörpern aus Glas (\varnothing 1-2 mm) auf eine Kornverteilungskurve, so daß 63 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ (gemessen auf dem Sedigraph 5100) bei einer Konzentration von 67,6 Gew.% Feststoff aufwiesen, vermahlen.

15 In Batches von ca. 600 kg wurde 50 to dieser Suspension hergestellt.

Rezeptur:

400 kg Marmor

20 1,4 kg amphoteres, kationisches Polymer aus Beispiel 12

0,12kg Polyacrylsäure (spez. Viskosität 0,54) 5 Mol.% der Carboxylgruppen neutr. mit NaOH, vor der Mahlung zugegeben

0,24 kg Polyacrylsäure (spez. Viskosität 0,54) 5 Mol.% der Carboxylgruppen neutr. mit NaOH, während der Mahlung zugegeben

25 197 kg Wasser

25 Die Stundenleistung der Perlmill betrug 500 l Slurry/Stunde.

30

Viskosität:	nach 1 Std.	1 Tag	7 Tage	14 Tage	21 Tage
cP	230	230	150	150	160

35

Beispiel 21:

40 Im Pilot-plant-Maßstab wurde der im Beispiel 16 verwendete Marmor in einer vertikal angeordneten Perlmill (Süssmeier mit 180 l Inhalt) mit Mahlkörpern aus Glas (\varnothing 1-2 mm) auf eine Kornverteilungskurve, so daß 70 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ (gemessen auf dem Sedigraph 5100) aufwiesen, bei einer Konzentration von 70,6 Gew.% vermahlen. In Batches von ca. 600 kg wurden 4 to dieser Slurry hergestellt.

Rezeptur:

400 kg Marmor

45 2,0 kg amphoteres, kationisches Polymer aus Beispiel 12

0,12kg Polyacrylsäure (spez. Viskosität 0,54), 5 Mol.% der Carboxylgruppen neutr. mit NaOH, vor der Mahlung zugegeben

0,36kg Polyacrylsäure (spez. Viskosität 0,54), 5 Mol.% der Carboxylgruppen neutr. mit NaOH, während der Mahlung zugegeben

50 168 kg Wasser

50 Die Stundenleistung betrug 500 l Suspension/Std.

55

Viskosität:	nach 1 Std.	1 Tag	7 Tage	14 Tage	21 Tage
	450	420	400	400	400

Beispiel 22 :

Eine 70. Gew.-%ige wäßrige Aufschlämmung von Titandioxyd mit einer Kornverteilung, so daß 94. Gew.-% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ aufweisen (gemessen auf dem Sedigraph 5100), wurden unter starken Scherkräften dispergiert (8000 U/min, Rührscheiben $\varnothing 50 \text{ mm}$).

5 Rezeptur:

1500 g TiO_2

7 g amphoteres, kationisches Polymer aus Beispiel 12

640 g Wasser zugeben

10

Viskosität in mPas				
	nach 1 Std.	1 Tag	10 Tage	20 Tage
15	275	---	300	290

15

Beispiel 23 :

Eine 65. Gew.-%ige wäßrige Aufschlämmung von Titandioxyd mit einer Kornverteilung, so daß 94. Gew.-% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ aufweisen (gemessen auf dem Sedigraph 5100), wurden unter starken Scherkräften dispergiert (8000 U/min, Rührscheiben $\varnothing 50 \text{ mm}$).

25 Rezeptur:

1250 g TiO_2

2 g amphoteres, kationisches Polymer aus Beispiel 2

675 g Wasser zugeben

30

Viskosität in mPas				
	nach 1 Std.	1 Tag	10 Tage	20 Tage
35	350	370	400	420

35

40

Beispiel 24 :

Eine 60. Gew.-%ige wäßrige Aufschlämmung von natürlichem CaSO_4 mit einer Kornverteilung, so daß 23. Gew.-% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ aufweisen (gemessen auf dem Sedigraph 5100 anionisch), wurden unter starken Scherkräften dispergiert (8000 U/min, Rührscheiben $\varnothing 50 \text{ mm}$).

45 Rezeptur :

1000 g CaSO_4

3,6g amphoteres, kationisches Polymer aus Beispiel 12

50 670 g Wasser zugeben

55

Viskosität in mPas				
	nach 1 Std.	1 Tag	10 Tage	20 Tage
	350	390	400	

Beispiel 25 :

5

Eine 63 Gew.-%ige wässrige Aufschlämmung von CaCO_3 (74,5 %iger Slurry aus Beispiel 7A) und trockenem Talc wovon 47 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ aufweisen (gemessen auf dem Sedigraph 5100), wurden unter starken Scherkräften dispergiert (8000 U/min, Rührscheiben $\varnothing 50 \text{ mm}$), so daß eine 1:1 Mischung Talc/ CaCO_3 entsteht.

10 Rezeptur :

670 g Slurry 74,5 %ig aus Beispiel 7A
 549 g Talc trocken 91 %ig
 2,8 g amphoteres, kationisches Polymer aus Beispiel 12
 594 g Wasser zugeben

15

20

Viskosität in mPas			
nach 1 Std.	1 Tag	2 Tagen	
450		500	

25

Anwendungsbeispiel

Die in den Herstellungsbeispielen 20 + 21 hergestellten Marmorslurries wurden im Vergleich zu einem, heute üblicherweise mit anionischen Dispergiernmitteln hergestellten Marmorslurry auf ihre Retention bei der 30 Papierherstellung untersucht.

35

Testbedingungen:			
Stoff:	80 % Birkensulfat 20 % Kiefersulfat	Mahlgrad 23° SR	
Retentionshilfsmittel:	0,05 % Polyacrylamid (Grenzviskosität 700 ml/g)		

40

Durchführung der Retentionsuntersuchung nach Britt-Jar Firma Paper Research Material, SYRACUSE, U.S.A.:

45

1. 275 ml 2%-ige Fasersuspension (atro 3,63 g Fasern) sowie 275 ml des. Wasser ins Britt-Jar Gefäß geben;

2. Britt-Jar Rührer auf 700 U/min;
3. 25,4 ml 5%-ige Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigmentsuspension zugeben;
4. nach 20 sec. die entsprechende Menge Retentionsmittel zugeben;

50

5. nach weiteren 25 sec. Ablaufhahn öffnen und 100 ml Siebwasser ablaufen lassen.

55

6. Im Siebwasser wird der CaCO_3 -Anteil komplexometrisch nach aufschließen mit HCl oder mit Flammen-AAS bestimmt. Bei anderen Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten wird das Siebwasser über Membranfilter filtriert, verascht bei 600 °C, über einen alkalischen Schmelzaufschluß, z. B. mit NaOH/KOH im Zirkontiegel, in eine wasserlösliche Form gebracht und im angesäuerten Zustand mittels AAS bestimmt. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Umrechnungsfaktoren kann auf die jeweiligen Mineralien und/oder Füllstoffe und/oder Pigmente geschlossen werden.

7. Über den eingetragenen Anteil an Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten pro 100 ml und den im Siebwasser bestimmten Anteil an Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten pro 100

ml lässt sich die Füllstoffretention berechnen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Resultate:	Produkte:	Füllstoff-First-Pass-Retention
	Anionisch stabilisierte Slurry mit 60 % < 2 μ m (0,15 % Natriumpolyacrylat spez. Visk. 0,35)	41,1 %
	Anionisch stabilisierte Slurry mit 70 % < 2 μ m (0,3% Natriumpolyacrylat spez. Vis. 0,54)	35,3 %
	Slurry aus Herstellungsbispiel 19	61,9 %
	Slurry aus Herstellungsbispiel 20	67,8 %

Durch den Einsatz eines mit dem erfindungsgemäßen, neuen Herstellungsverfahren produzierten Marmorslurry ist eine starke Steigerung der Füllstoffretention möglich ohne die Papierformation negativ zu beeinträchtigen, was einen enormen Sprung in der Entwicklung darstellt.

5 Die erfindungsgemäßen wässrigen Suspensionen sowie das erfindungsgemäße Verfahren zu ihrer Herstellung weisen u.a. folgende Vorteile auf:

- Im Gegensatz zu den bis heute bekannten Verfahren ist es möglich, hochkonzentrierte (≥ 60 Gew.%) Mineral- und/oder Füllstoff- und/oder Pigment-Suspension durch Naßvermahlung aus grob gebrochenem Rohstein herzustellen.

10 - Die Suspensionen weisen eine ausgezeichnete Lagerstabilität bei tiefen Viskositäten auf.
 - In der Anwendung ergeben sich z.B. große Vorteile bezüglich der Füllstoffretention in der Papiererzeugung.
 - Die Mahlung und Dispergierung ist unter hohen Mahlkräften und bei Siedetemperatur des Wassers möglich.

15

Ansprüche

20 1. Wässrige Suspension aus Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten mit einem Feststoffgehalt ≥ 60 Gew.%, bezogen auf das trockne Mineral bzw. den trocknen Füllstoff bzw. das trockne Pigment, wobei das Mineral bzw. der Füllstoff bzw. das Pigment mit einem oder mehreren Dispergiermitteln dispergiert ist,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Dispergiermittel

25 einen oder mehrere amphotere Polyelektrolyten, bei welchen die Anzahl der negativen Ladungen in den anionischen Monomereinheiten gleich der Anzahl der positiven Ladungen in den kationischen Monomereinheiten ist, und die wahlweise zusätzlich neutrale Monomereinheiten enthalten können,

und/oder

einen oder mehrere kationische Polyelektrolyten

30 und/oder

einen oder mehrere amphotere kationische Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen,

und/oder

einen oder mehrere amphotere anionische Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen

und/oder

einen oder mehrere teilneutralisierte anionische Polyelektrolyten

und/oder

einen oder mehrere teilneutralisierte amphotere anionische Polyelektrolyten, bei welchen die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen, enthält, wobei die Füllstoff- und/oder Pigment- und/oder Mineralteilchen eine gegen außen neutrale oder positive Ladung tragen.

2. Wässrige Suspension nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Dispergiermittel einen oder mehrere amphotere Polyelektrolyten oder

45 eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren Polyelektrolyten und einem oder mehreren amphoteren kationischen Polyelektrolyten oder

eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren Polyelektrolyten und einem oder mehreren amphoteren, leicht kationischen Polyelektrolyten oder

eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren Polyelektrolyten und einem oder mehreren amphoteren kationischen Polyelektrolyten und einem oder mehreren amphoteren anionischen Polyelektrolyten oder

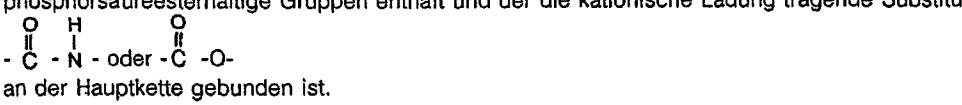
50 eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren Polyelektrolyten und einem oder mehreren amphoteren, leicht kationischen Polyelektrolyten und einem oder mehreren amphoteren anionischen Polyelektrolyten oder

eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren Polyelektrolyten und einem oder mehreren amphoteren kationischen Polyelektrolyten und einem oder mehreren amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten oder

55 eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren Polyelektrolyten und einem oder mehreren amphoteren kationischen Polyelektrolyten und einem oder mehreren amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten oder

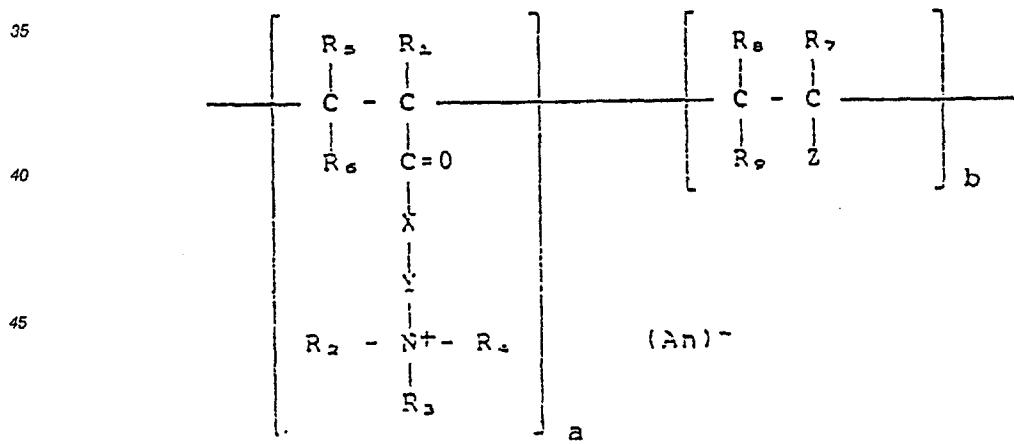
eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren Polyelektrolyten und einem oder mehreren amphoteren, leicht kationischen Polyelektrolyten und einem oder mehreren amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten

Polyelektrolyten oder
einen oder mehrere amphotere kationische Polyelektrolyten oder
einen oder mehrere amphotere, leicht kationische Polyelektrolyten oder
eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren kationischen Polyelektrolyten und einem oder
5 mehreren amphoteren anionischen Polyelektrolyten oder
eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren, leicht kationischen Polyelektrolyten und einem oder mehreren amphoteren anionischen Polyelektrolyten oder
eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren kationischen Polyelektrolyten und einem oder mehreren amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten oder
10 eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren, leicht kationischen Polyelektrolyten und einem oder mehreren amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten oder
eine Mischung aus einem oder mehreren amphoteren Polyelektrolyten und einem oder mehreren amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten
oder einen oder mehrere amphotere, leicht anionische Polyelektrolyten
15 oder einen oder mehrere kationische Polyelektrolyten und einen oder mehrere amphotere leicht kationische Polyelektrolyten, enthält, wobei eine oder mehrere der erfundungsgemäßen Polyelektrolyten teilneutralisiert sind und wobei die Füllstoff- und/oder Pigment- und/oder Mineralteilchen eine gegen außen neutrale oder positive Ladung tragen.

3. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
20 dadurch gekennzeichnet,
daß der amphotere anionische und der amphotere und der amphotere kationische Polyelektrolyt die die positive Ladung erzeu gende funktionelle Gruppe in einem Substituenten der ethylenischen Hauptkette trägt, und quaternäre Ammoniumgruppen, Carboxylgruppen und/oder Sulfonsäuregruppen und/oder saure phosphorsäureesterhaltige Gruppen enthält und der die kationische Ladung tragende Substituent über
25 

an der Hauptkette gebunden ist.

4. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß der amphotere anionische und der amphotere und der amphotere kationische Polyelektrolyt eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der folgenden Verbindungen gemäß der folgenden allgemeinen Formel ist:



wobei R₁, R₅, R₆ und R₇ bevorzugt H ist,
und/oder R₁ bis R₇ =

- Alkyl, bevorzugt ein C₁ - C₁₈-Alkyl, insbesondere bevorzugt C₁ - C₆, optimal -CH₃ oder H und/oder

- Aryl, bevorzugt ein 6-Ring, insbesondere ein nicht-substituierter 6-Ring
sein kann,

R₈ und R₉ =

- H und/oder

- Alkyl, bevorzugt ein C₁ - C₁₈-Alkyl, insbesondere bevorzugt C₁ - C₆, optimal -CH₃ oder H und/oder

- Aryl, bevorzugt ein 6-Ring, insbesondere ein nicht-substituierter 6-Ring,

wobei bevorzugt

R₁ = H oder -CH₃

5 R₂ = -CH₃ oder -C₂H₅

R₃ = -CH₃ oder -C₂H₅

R₄ = -CH₃ bis -C₄H₉ und Isomere

X = O oder N - H

Y = -CH₂-bis - C₅H₁₀-

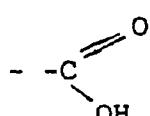
10 R₅ und R₆ = H

R₇ = H oder -CH₃

R₈ und R₉ = H,

R₈ oder R₉ auch

15



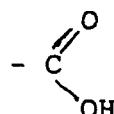
20

sein kann,

wenn

25

Z =



30

ist,

X = O und/oder N-H

Y = -CH₂- bis - C₅H₁₀-

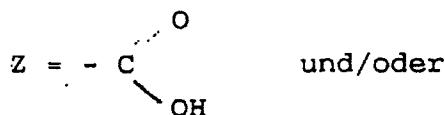
35

40

45

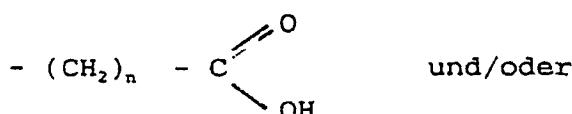
50

55



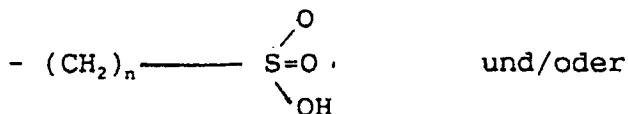
10

15

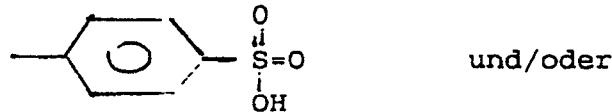


20

25

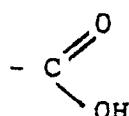


30



35 eine saure Phosphorsäureester-Gruppe und $n = 1-18$ ist,
wobei der Substituent Z durch 1- und/oder 2- und/oder 3-wertige Kationen, vorteilhaft durch Alkali- und/oder Erdalkali- und/oder Erdmetallkationen und insbesondere vorteilhaft durch Ca^{++} und/oder Mg^{++} und/oder Sr^{++} , wobei Ca^{++} und/oder Mg^{++} bevorzugt sind, teilweise neutralisiert sein kann,
wobei der Neutralisationsgrad von Z bei mehrwertigen Kationen 1 bis 99 Mol.%, vorteilhafterweise bei 50 bis 98 Mol.%, bevorzugt bei 70 bis 97 Mol.% und insbesondere bevorzugt bei 95 Mol.%, je bezogen auf Z in b, liegt,
wobei bei der Neutralisation mit einwertigen Kationen wie K^+ und/oder Na^+ und/oder Li^+ der Neutralisationsgrad von Z 1 bis 99 Mol.%, vorteilhaft 1 bis 50 Mol.%, bevorzugt 1 bis 25 Mol.% und insbesondere bevorzugt < 5 Mol.%, je bezogen auf Z in b, beträgt,
45 oder das Z vollneutralisiert ist, wenn das Kation 2- und/oder 3-wertig ist oder es sich um NH_4^+ , primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amine und/oder quartäre Ammoniumionen handelt,
oder daß der Substituent Z nicht neutralisiert vorliegt, und wobei $(\text{An})^-$ = Chlorid, Bromid, Jodid, HSO_4^- , CH_3SO_4^- und/oder Nitrit sein kann,
und wobei,
50 wenn R_8 oder R_9 nicht

55



ist, und wenn die amphoteren anionischen Polyelektrolyten in Kombination mit den amphoteren kationischen Polyelektrolyten verwendet werden und die Teilchen dadurch neutral sind oder positive Oberflächen-

ladungen aufweisen, a und b in den folgenden Verhältnissen vorliegen:

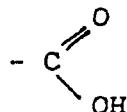
5	amphoteric anionisch	amphoteric	amphoteric kationisch
	a = 5-49 Mol.% b = 51-95 Mol.%	a = 50 Mol.% b = 50 Mol.%	a = 51-99 Mol.% b = 49-1 Mol.%

10 und wobei weiterhin folgende Mischungen vorteilhaft sind:

15	amphoteric anionisch	amphoteric	amphoteric kationisch
	a = 47-49 Mol.% b = 51-53 Mol.%	a = 50 Mol.% b = 50 Mol.%	a = 51-80 Mol.% b = 49-20 Mol.%

20 und wobei,
wenn R_8 oder R_9 =

25



30 ist, und wenn die amphoteren anionischen Polyelektrolyten in Kombination mit den amphoteren kationischen Polyelektrolyten verwendet werden und die Teilchen dadurch neutral sind oder positive Oberflächenladungen aufweisen, a und b in den folgenden Verhältnissen vorliegen:

35	amphoteric anionisch	amphoteric	amphoteric kationisch
	a = 10-66 Mol.% b = 34-90 Mol.%	a = 66,66 Mol.% b = 33,33 Mol.%	a = 67-99 Mol.% b = 1-33 Mol.%

40 wobei $n = 1 - 18$

und $(\text{An})^-$ = Chlorid und oder Bromid und/oder Jodid und/oder HSO_4^- und/oder CH_3SO_4^- und/oder Nitrit sein kann,

und wobei weiterhin folgende Mischungen vorteilhaft sind:

45

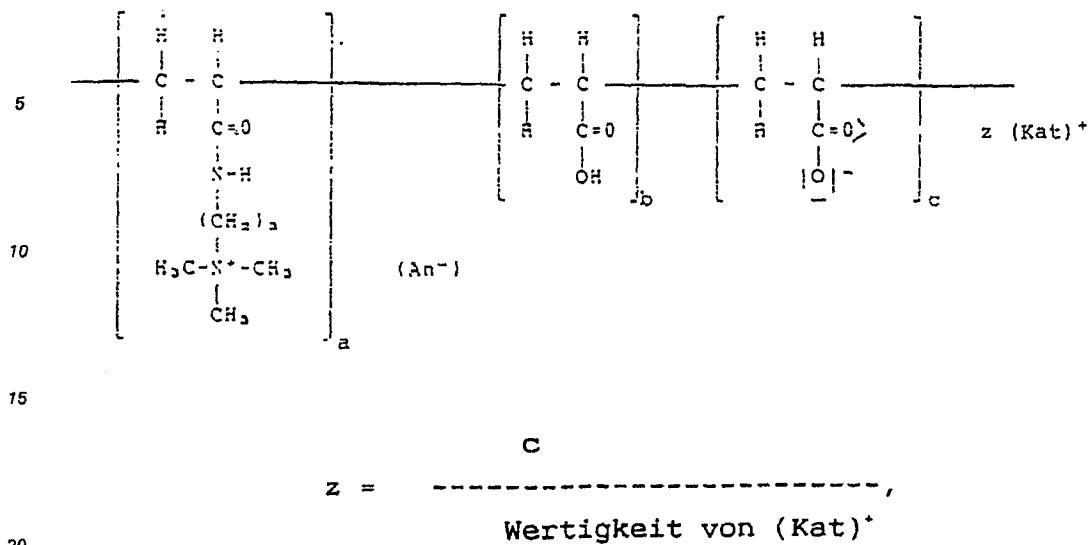
50

45	amphoteric anionisch	amphoteric	amphoteric kationisch
	a = 64-66 Mol.% b = 34-36 Mol.%	a = 66,66 Mol.% b = 33,33 Mol.%	a = 67-90 Mol.% b = 10-33 Mol.%

und wobei das Verhältnis der anionischen Ladung zur kationischen Ladung im Bereich von 55:45 bis 51:49 Mol.%, bevorzugt im Bereich von 45:55 bis 49:51 Mol.% liegt.

55 5. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß die erfindungsgemäßen Polyelektrolyten Verbindungen gemäß der folgenden Formel sind:



und wenn $c = 0$, dann $z = 0$,

und wobei

$(\text{Kat})^+$ = Alkali- und/oder Erdalkali- und/oder Erdmetallkationen und/oder Amine und/oder Alkanolamine und/oder quaternäre Ammonium-Kationen, bevorzugt Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+
 $(\text{An})^-$ = Chlorid, Bromid, Jodid, HSO_4^- , CH_3SO_4^- und/oder Nitrit, bevorzugt die Halogenidionen, und wobei in den erfundungsgemäßen Polyelektrolyten a und b und c in folgenden Verhältnissen, jeweils bevorzugter werdend, vorliegen:

	amphoter leicht anionisch	amphoter	amphoter kationisch
	$a = 49-47 \text{ Mol.}\%$ $b+c = 51-53 \text{ Mol.}\%$	$a = 50 \text{ Mol.}\%$ $b+c = 50 \text{ Mol.}\%$	$a = 51-80 \text{ Mol.}\%$ $b+c = 49-20 \text{ Mol.}\%$

oder :

	amphoter leicht anionisch	amphoter	amphoter kationisch
	$a = 49-48 \text{ Mol.}\%$ $b+c = 51-52 \text{ Mol.}\%$	$a = 50 \text{ Mol.}\%$ $b+c = 50 \text{ Mol.}\%$	$a = 51-70 \text{ Mol.}\%$ $b+c = 49-30 \text{ Mol.}\%$

oder :

	amphoter leicht anionisch	amphoter	amphoter kationisch
	$a = 49-47 \text{ Mol.}\%$ $b+c = 51-53 \text{ Mol.}\%$	$a = 50 \text{ Mol.}\%$ $b = 0-50 \text{ Mol.}\%$ $c = 50-0 \text{ Mol.}\%$	$a = 51-80 \text{ Mol.}\%$ $b+c = 49-20 \text{ Mol.}\%$

oder :

	amphoter leicht anionisch	amphoter	amphoter kationisch
5	a = 49-48 Mol.% b+c = 51-52 Mol.%	a = 50 Mol.% b = 0-25 Mol.% c = 25-50 Mol.%	a = 51-70 Mol.% b+c = 49-30 Mol.%

10 oder :

	amphoter leicht anionisch	amphoter	amphoter kationisch
15	a = 49-48,5 Mol.% b+c = 51-51,5 Mol.%	a = 50 Mol.% b+c = 50 Mol.%	a = 51-60 Mol.% b+c = 49-40 Mol.%

20 oder :

	amphoter leicht anionisch	amphoter	amphoter kationisch
25	a = 49 Mol.% b = 51 Mol.%	a = 50 Mol.% b = 50 Mol.%	a = 51 Mol.% b = 49 Mol.%

30 oder :

	amphoter leicht anionisch	amphoter	amphoter kationisch
35	a = 49 Mol.% b = 51 Mol.% c = < 1 Mol.%	a = 50 Mol.% b = 50 Mol.% c = < 1 Mol.%	a = 51 Mol.% b = 49 Mol.% c = < 1 Mol.%

40 oder :

	amphoter leicht anionisch	amphoter	amphoter kationisch
45	a = 49 Mol.% b = 2 Mol.% c = 49 Mol.%	a = 50 Mol.% b = 2 Mol.% c = 48 Mol.%	a = 51 Mol.% b = 2 Mol.% c = 47 Mol.%
50			

6. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß der Neutralisationsgrad der anionischen Komponente aller Polyelektrolyten mit Ausnahme der rein kationischen bei Neutralisation mit Erdalkalikationen, besonders mit Ca^{++} und/oder Mg^{++} , 0,1 - 100 Mol.%, besser 50-100 Mol.% und bevorzugterweise 70-99 Mol.%, am besten 98 Mol.% beträgt, bei Neutralisation mit einwertigen Kationen 0,1 - 100 Mol.%, besser 0,1-50 Mol.% und bevorzugterweise 0,1-39 Mol.% oder 0,1-30 Mol.%, weiterhin bevorzugt 0,1-35 Mol.% oder 0,1-25 Mol.% oder 0,1-15 Mol.%, am besten < 1

Mol.% beträgt, oder daß die anionische Komponente nicht-neutralisiert ist,
 bei Neutralisation mit zweiwertigen Kationen, insbesondere bei Ca^{++} und Mg^{++} , > 90 % ist, und
 daß der Polymerisationsgrad der amphoteren anionischen und der amphoteren neutralen und der amphoteren kationischen Polyelektrolyten, gemessen über die Viskosität, im Bereich von 5 mPa.s bis 150 mPa.s

5 liegt, wobei die Viskosität besonders bevorzugt im Bereich von 15 mPa.s bis 100 mPa.s, insbesondere bevorzugt im Bereich von 25 mPa.s bis 70 mPa.s liegt, und
 daß das Verhältnis der Carboxylgruppen zu den quaternären Ammoniumgruppen im Polymermolekül der amphoteren leicht anionischen Polyelektrolyten 51-53 Mol.% zu 47-49 Mol.% beträgt.

7. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
 10 **dadurch gekennzeichnet,**
 daß die wässrige Suspension aus 97,0 Gew.% bis 99,97 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und 0,03 Gew.% - 3,0 Gew.% der erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten bei einem Feststoffgehalt von 60 - 80 Gew.%, bezogen auf das trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment,

15 oder bevorzugt aus 98,5 Gew.% bis 99,95 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und 0,05 Gew.% bis 1,5 Gew.% der erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten bei einem Feststoffgehalt von 65 - 77 Gew.%, bezogen auf das trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment,
 weiterhin bevorzugt aus 98,8 Gew.% bis 99,90 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten

20 und Wasser und 0,1 Gew.% bis 1,2 Gew.% der erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten bei einem Feststoffgehalt von 67 - 76 Gew.%, bezogen auf das trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment,
 und insbesondere bevorzugt aus 99,5 Gew.% bzw. 98,8 Gew.% bzw. 99,6 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und 0,5 Gew.% bzw. 1,2 Gew.% bzw. 0,4 Gew.% eines

25 amphoteren Polyelektrolyten mit einer Viskosität von 37 mPa.s bei einem Feststoffgehalt von 72 Gew.% bzw. 72 Gew.% bzw. 67 Gew.%, bezogen auf das trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment, bei einer Kornverteilung, so daß 70 Gew.% bzw. 90 Gew.% bzw. 60 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser < 2 μm aufweisen, besteht, wobei die Mineralien bzw. Füllstoffe bzw. Pigmente insbesondere Elemente aus der zweiten und/oder dritten Hauptgruppe und/oder aus der

30 vierten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente umfassen, wobei calcium- und/oder siliziumhaltige und/oder aluminiumhaltige und/oder titanhaltige, insbesondere jedoch calciumcarbonathaltige Mineralien und/oder Füllstoffe und/oder Pigmente verwendet werden und hierbei natürliches Calciumcarbonat und/oder präzipitiertes Calciumcarbonat und/oder Marmor und/oder Kreide und/oder Dolomit und/oder dolomithaltiges Calciumcarbonat bevorzugt sind.

35 8. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
 daß das Dispergiermittel 0 bis 100 Gew.% eines ersten amphoteren Polyelektrolyten und 100 - 0 Gew.% eines zweiten amphoteren Polyelektrolyten oder
 eine Mischung aus 0,1 bis 99,9 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren Polyelektrolyten und 99,9 bis 0,1

40 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren kationischer Polyelektrolyten oder
 eine Mischung aus 50 - 99,9 Gew.% bzw. 80 bis 99,9 Gew.% bzw. 10 - 50 Gew.% bzw. 10 - 30 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren Polyelektrolyten und 0,1 bis 50 Gew.% bzw. 0,1 bis 20 Gew.% bzw. 50 - 90 Gew.% bzw. 70 - 90 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren kationischer Polyelektrolyten oder
 eine Mischung aus 0,1 bis 99,9 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren Polyelektrolyten und 99,9 bis 0,1

45 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren leicht kationischer Polyelektrolyten oder
 eine Mischung aus 0,1 bis 99,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,8 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 49,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren kationischer Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,8 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 49,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren anionischer Polyelektrolyten oder

50 eine Mischung aus 0,1 bis 20 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren Polyelektrolyten und 60 bis 79,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren kationischer Polyelektrolyten und 0,1 bis 20 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren anionischer Polyelektrolyten oder
 eine Mischung aus 0,1 bis 99,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,8 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 49,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren leicht kationischer Polyelektrolyten

55 und 0,1 bis 99,8 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 49,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren anionischer Polyelektrolyten oder
 eine Mischung aus 0,1 bis 99,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,8 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 49,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoteren kationischer Polyelektrolyten und

0,1 bis 99,8 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 49,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer leicht anionischer Polyelektrolyten oder
 eine Mischung aus 0,1 bis 99,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer leicht kationischer Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,8 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer leicht anionischer Polyelektrolyten oder
 5 eine Mischung aus 0 bis 100 Gew.% eines ersten amphoteren kationischen Polyelektrolyten und 0 bis 100 Gew.% eines zweiten amphoteren kationischen Polyelektrolyten oder
 eine Mischung aus 0,1 bis 99,9 Gew.% eines ersten amphoteren leicht kationischen Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,9 Gew.% eines zweiten amphoteren leicht kationischen Polyelektrolyten oder
 10 eine Mischung aus 50 bis 99,9 Gew.% bzw. 70 bis 99,9 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer kationischer Polyelektrolyten und 0,1 bis 50 Gew.% bzw. 0,1 bis 30 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer anionischer Polyelektrolyten oder
 eine Mischung aus 90 bis 99,9 Gew.% bzw. 75 bis 90 Gew.% bzw. 80 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer kationischer Polyelektrolyten und 0,1 bis 10 Gew.% bzw. 25 bis 10 Gew.% bzw. 20 Gew.%
 15 eines oder mehrerer amphoterer anionischer Polyelektrolyten oder
 eine Mischung aus 80 bis 99,9 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer leicht kationischer Polyelektrolyten und 0,1 bis 20 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer anionischer Polyelektrolyten oder
 eine Mischung aus 0,1 bis 99,9 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer kationischer Polyelektrolyten und 99,9 bis 0,1 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer leicht anionischer Polyelektrolyten oder
 20 eine Mischung aus 50 bis 99,9 Gew.% bzw. 70 bis 90 Gew.% bzw. 75 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer kationischer Polyelektrolyten und 0,1 bis 50 Gew.% bzw. 10 bis 30 Gew.% bzw. 25 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer leicht anionischer Polyelektrolyten oder
 eine Mischung aus 0,1 bis 99,9 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer leicht kationischer Polyelektrolyten und 99,9 bis 0,1 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer leicht anionischer Polyelektrolyten oder
 25 eine Mischung aus 0,1 bis 99,9 Gew.% bzw. 50 bis 99,9 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer Polyelektrolyten und 0,1 bis 99,9 Gew.% bzw. 0,1 bis 50 Gew.% eines oder mehrerer amphoterer leicht anionischer Polyelektrolyten oder
 0 bis 100 Gew.% eines ersten und 100 bis 0 Gew.% eines zweiten amphoteren leicht anionischen Polyelektrolyten enthält.
 30 9. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß das Dispergiermittel eine Mischung aus amphoteren kationischen Polyelektrolyten und amphoteren Polyelektrolyten gemäß der allgemeinen Formel von Anspruch 5 ist,
 wobei in den erfindungsgemäßen Polyelektrolyten a und b und c in folgenden Verhältnissen vorliegen:

35

amphoter	amphoter kationisch
a = 50 Mol.% b + c = 50 Mol.%	a = 70-99 Mol.% b + c = 30- 1 Mol.%

40

oder :

45

amphoter	amphoter kationisch
a = 50 Mol.% b + c = 50 Mol.%	a = 75-98 Mol.% b + c = 25- 2 Mol.%

50

bevorzugt :

55

amphoter	amphoter kationisch
a = 50 Mol.% b + c = 50 Mol.%	a = 80-97 Mol.% b + c = 20- 3 Mol.%

weiterhin bevorzugt :

	amphoter	amphoter kationisch
5	a = 50 Mol.% b+c = 50 Mol.%	a = 90-96 Mol.% b+c = 10-4 Mol.%

10 insbesondere bevorzugt :

	amphoter	amphoter kationisch
15	a = 50 Mol.% b+c = 50 Mol.%	a = 95 Mol.% b+c = 5 Mol.%

oder :

20 daß das Dispergiermittel eine Mischung aus amphoter leicht anionischen und amphoter kationischen Polyelektrolyten gemäß der allgemeinen Formel des Anspruchs 5 ist, wobei in den erfindungsgemäßigen Polyelektrolyten a und b und c in folgenden Verhältnissen vorliegen :

	amphoter leicht anionisch	amphoter kationisch
25	a = 47-49 Mol.% b+c = 51-53 Mol.%	a = 70-99 Mol.% b+c = 30-1 Mol.%

30

besser :

	amphoter leicht anionisch	amphoter kationisch
35	a = 48-49 Mol.% b+c = 51-52 Mol.%	a = 75-98 Mol.% b+c = 25-2 Mol.%

40

bevorzugt :

	amphoter leicht anionisch	amphoter kationisch
45	a = 48,5-49 Mol.% b+c = 51-51,5 Mol.%	a = 80-97 Mol.% b+c = 20-3 Mol.%

50

insbesondere bevorzugt :

	amphoter leicht anionisch	amphoter kationisch
55	a = 49 Mol.% b+c = 51 Mol.%	a = 95 Mol.% b+c = 5 Mol.%

oder :

daß die Dispergiermittelmischung amphoter kationische und amphoter leicht kationische Polyelektrolyten gemäß der Formel des Anspruchs 5 enthält, wobei in den erfindungsgemäßen Polyelektrolyten a und b und c in folgenden Verhältnissen vorliegen :

5

10

	amphoter leicht kationisch	amphoter kationisch
10	a = 51-53 Mol.% b + c = 49-47 Mol.%	a = 80-97 Mol.% b + c = 20- 3 Mol.%

bevorzugt :

15

20

	amphoter leicht kationisch	amphoter kationisch
20	a = 51-52 Mol.% b + c = 49-48 Mol.%	a = 90-96 Mol.% b + c = 10- 4 Mol.%

insbesondere bevorzugt :

25

30

	amphoter leicht kationisch	amphoter kationisch
30	a = 51 Mol.% b + c = 49 Mol.%	a = 95 Mol.% b + c = 5 Mol.%

10. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß die wässrige Suspension aus 97 bis 99,89 Gew.% bzw. 98,5 bis 99,8 Gew.% bzw. 99,2 bis 99,65 Gew.% bzw. 99,6 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und einer Dispergiermittelmischung aus amphoteren anionischen und amphoter leicht anionischen und/oder amphoteren und/oder amphoter leicht kationischen Polyelektrolyten im Bereich von 0,11 bis 3,00 Gew.% bzw. 0,2 bis 1,5 Gew.% bzw. 0,35 bis 0,8 Gew.% bzw. 0,4 Gew.% besteht, je bezogen auf einen Feststoffgehalt im Bereich von 60 - 80 Gew.%, bezogen auf das trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment, wobei

die wässrige Suspension bevorzugt besteht aus 99,6 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und 0,4 Gew.% einer Dispergiermittelmischung, bestehend aus 0,35 Gew.% eines amphoteren kationischen Polyelektrolyten gemäß der allgemeinen Formel von Anspruch 5, wobei a = 95 Mol.% und b = 5 Mol.% und c = 0 Mol.% bei einer Grenzviskosität von 27,3 ml/g und 0,1 Gew.% eines amphoteren Polyelektrolyten gemäß der allgemeinen Formel von Anspruch 5, wobei a = 50 Mol.% und b = 50 Mol.% und c = 0 Mol.%, bei einer Viskosität in wässriger 32%iger Lösung von 37mPas bei einem Feststoffgehalt von 67 Gew.%, wobei 60 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser < 2 µm aufweisen.

11. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Suspension (Slurry), insbesondere nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,

gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- eine wässrige Suspension von Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten wird zusammen mit einer Dispergier- und Mahlhilfsmittelmischung insbesondere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 10 naßvermahlen, wobei
- die erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten vollständig vor der Vermahlung oder
- ein Teil der erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten vor der Vermahlung und
- ein Teil der erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten während der Vermahlung und/oder
- ein Teil der erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyten nach der Vermahlung

hinzugegeben werden, oder

- a) die amphoteren, leicht anionischen und/oder die amphoteren Polyelektrolyten vollständig vor der Vermahlung oder
- b) ein Teil der amphoteren, leicht anionischen und/oder der amphoteren Polyelektrolyten, bevorzugt 50-100
- 5 Gew.%, insbesondere bevorzugt 70-100 Gew.%, vor der Vermahlung und
- c) ein Teil der amphoteren, leicht anionischen und/oder der amphoteren Polyelektrolyten, bevorzugt 0-50 Gew.%, insbesondere bevorzugt 0-30 Gew.%, während der Vermahlung und/oder
- d) ein Teil der amphoteren, leicht anionischen und/oder der amphoteren Polyelektrolyten, bevorzugt 0-50
- Gew.%, insbesondere bevorzugt 0-30 Gew.%, nach der Vermahlung
- 10 hinzugegeben werden, oder
- a) die amphoteren und/oder die amphoteren kationischen Polyelektrolyten vollständig vor der Vermahlung oder
- b) ein Teil der amphoteren und/oder der amphoteren kationischen Polyelektrolyten, bevorzugt 50-100
- Gew.%, insbesondere bevorzugt 70-100 Gew.%, vor der Vermahlung und
- 15 c) ein Teil der amphoteren und/oder der amphoteren kationischen Polyelektrolyten, bevorzugt 0-50 Gew.%, insbesondere bevorzugt 0-30 Gew.%, während der Vermahlung und/oder
- d) ein Teil der amphoteren und/oder der amphoteren kationischen Polyelektrolyten, bevorzugt 0-50 Gew.%, insbesondere bevorzugt 0-30 Gew.%, nach der Vermahlung
- hinzugegeben werden, oder
- 20 a) die amphoteren kationischen Polyelektrolyten vollständig vor der Vermahlung oder
- b) ein Teil der amphoteren kationischen Polyelektrolyten, bevorzugt 50 - 100 Gew.%, insbesondere bevorzugt 70-100 Gew.%, vor der Vermahlung und
- c) ein Teil der amphoteren kationischen Polyelektrolyten, bevorzugt 0-50 Gew.%, insbesondere bevorzugt 0-30 Gew.%, während der Vermahlung und/oder
- 25 d) ein Teil der amphoteren kationischen Polyelektrolyten, bevorzugt 0-50 Gew.%, insbesondere bevorzugt 0-30 Gew.%, nach der Vermahlung
- zugegeben werden, oder
- a) ein Teil der amphoteren, leicht kationischen und/oder der amphoteren und/oder der amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten, bevorzugt 10 - 90 Gew.% bzw. 20 - 40 Gew.% bzw. 30 Gew.%, vor der
- 30 Vermahlung und
- b) ein Teil der amphoteren, leicht kationischen und/oder der amphoteren und/oder der amphoteren, leicht anionischen Polyelektrolyten, bevorzugt 10 - 90 Gew.% bzw. 60 - 80 Gew.% bzw. 70 Gew.%, während der Vermahlung und/oder
- c) ein Teil der amphoteren, leicht kationischen und/oder der amphoteren und/oder der amphoteren, leicht
- 35 anionischen Polyelektrolyten, bevorzugt 0 - 80 Gew.% bzw. 0 - 20 Gew.%, nach der Vermahlung
- zugegeben werden, wobei
 - wenn die gewünschte Endfeinheit in einem Mühlendurchgang erreicht werden soll -
 - 100 Gew.% der amphoteren leicht anionischen und/oder der amphoteren gegen außen neutralen Polyelektrolyten oder 100 Gew.% der amphoteren gegen außen neutralen und/oder der amphoteren kationischen
- 40 Polyelektrolyten vor der Vermahlung zugegeben werden, oder
- die notwendige Dispergiermittelmenge entsprechend der erreichten Zwischenfeinheit aufgeteilt wird.

12. Wässrige Suspension insbesondere nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

- daß das Dispergiermittel eine Mischung aus einem oder mehreren kationischen Polyelektrolyten und/oder
- 45 einem oder mehreren amphoteren kationischen Polyelektrolyten, bei welchen die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen, und einem oder mehreren teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyten und/oder einem oder mehreren teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyten, bei welchen die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen, ist, wobei der kationische Polyelektrolyt und/oder der amphotere kationische Polyelektrolyt in einer Menge vorliegt, daß
- 50 die dispergierten Mineral- bzw. Füllstoff- bzw. Pigment-Partikeln positive Ladungen tragen.

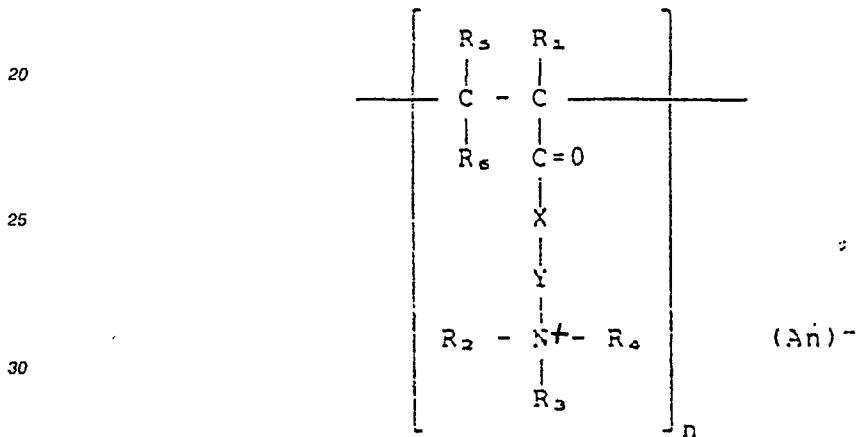
13. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

- daß das Dispergiermittel eine Mischung aus einem oder mehreren homopolymeren kationischen Polyelektrolyten und/oder einem oder mehreren copolymeren amphoteren kationischen Polyelektrolyten, bei welchen die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen, und einem oder mehreren homo- und/oder copolymeren teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyten und/oder einem oder mehreren amphoteren anionischen teilneutralisierten Polyelektrolyten, bei welchen die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen, ist, und

der kationische Polyelektrolyt und/oder amphotere kationische Polyelektrolyt, bei welchen die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen, die die positive Ladung erzeugende funktionelle Gruppe in einem Substituenten der ethylenischen Hauptkette trägt, wobei der Substituent über

5 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ || \quad | \\ -\text{C} - \text{N} - \text{C}-\text{O}- \end{array}$ an der
Hauptkette gebunden ist, und
der kationische Polyelektrolyt quaternäre Ammoniumgruppen und der amphotere kationische Polyelektrolyt,
bei welchem die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen, quaternäre
10 Ammoniumgruppen und Carboxylgruppen und/oder Sulfonsäuregruppen und/oder saure phosphorsäuree-
sterhaltige Gruppen enthält, und der anionische teilneutralisierte und der amphotere anionische teilneutrali-
sierte Polyelektrolyt je Carboxylgruppen tragen und der anionische teilneutralisierte Polyelektrolyt ein homo-
und/oder copolymerer Polyelektrolyt ist.

14. Wäßrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß der kationische Polyelektrolyt eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der folgenden
Verbindungen gemäß der folgenden allgemeinen Formel ist



wobei R_1 , R_5 und R_6 =
- H und/oder R_1 bis R_6 =
Alkyl und/oder
- Aryl,
wobei R_5 auch

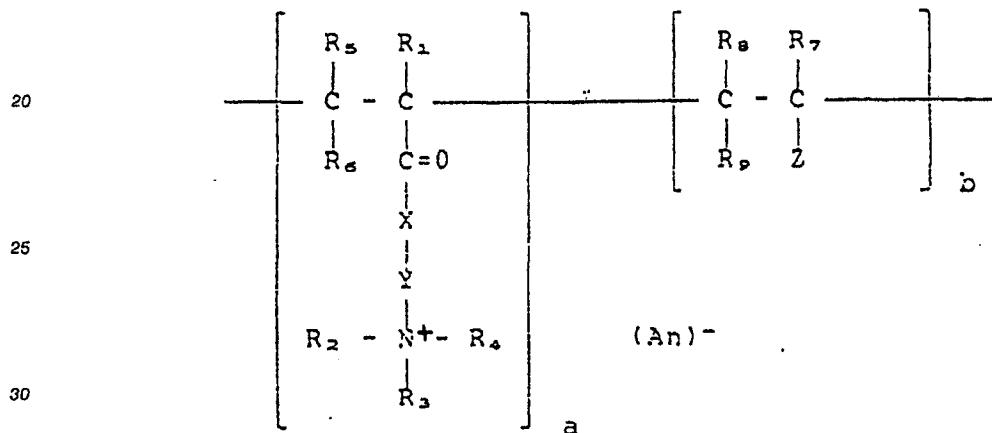


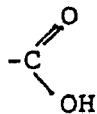
55 $\text{X} = \text{O}$ und/oder $\text{N}-\text{H}$
 $\text{Y} = -\text{CH}_2-$ bis $-\text{C}_5\text{H}_{11}-$
 $\text{n} = 20$ bis 3000
 und $(\text{An})^-$ = Chlorid und/oder Bromid und/oder Jodid und/oder HSO_4^- und/oder CH_3SO_4^- und/oder
 Nitrit, bevorzugt Chlorid sein kann,

wobei bevorzugt
 $R_1 = H$ oder $-CH_3$
 $R_2 = -CH_3$ oder $-C_2H_5$
 $R_3 = -CH_3$ oder $-C_2H_5$
5 $R_4 = -CH_3$ bis $-C_4H_9$ und Isomere
 $X = O$ oder bevorzugt $N - H$
 $Y = -CH_2$ -bis $-C_5H_{10-}$, bevorzugt $-(CH_2)_3-$,
 R_5 und $R_6 = H$
sein kann.

10 15. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der amphotere kationische Polyelektrolyt, bei welchem die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend positive Ladungen tragen, eine oder mehrere der Verbindungen aus der Gruppe der folgenden Verbindungen gemäß der folgenden allgemeinen Formel ist

15





5

sein kann,
wenn

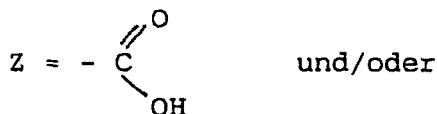
10



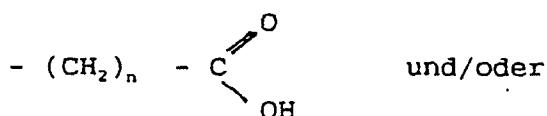
15

ist.
X = O und/oder N-H
Y = -CH₂- bis -C₅H₁₀-

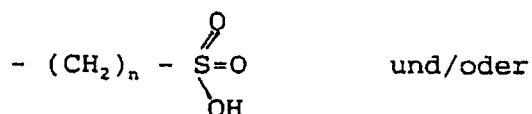
20



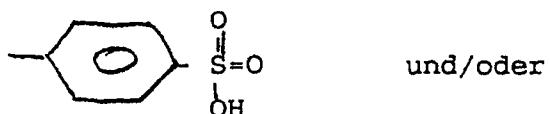
25



30



40



45

eine saure Phosphorsäureester-Gruppe,
a = 70 - 99 Mol.-%

b = 1 - 30 Mol.-%

n = 1 - 18

und (An)⁻ = Chlorid und/oder Bromid und/oder Jodid und/oder HSO₄⁻ und/oder CH₃SO₄⁻ und/oder Nitrit
50 sein kann, wobei bevorzugt

R₁ = H oder -CH₃

R₂ = -CH₃ oder -C₂H₅

R₃ = -CH₃ oder -C₂H₅

R₄ = -CH₃ bis -C₄H₉ und Isomere

55 X = O oder bevorzugt N - H

Y = -CH₂-bis -C₅H₁₀-, bevorzugt -(CH₂)₃-,

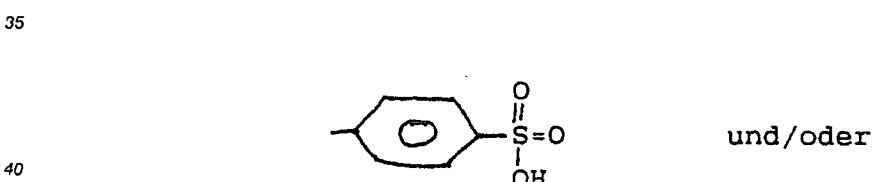
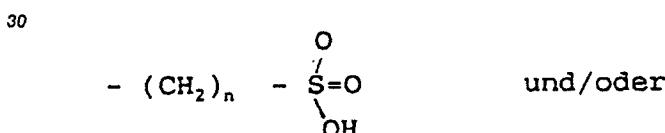
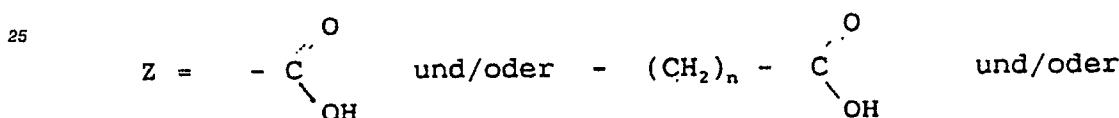
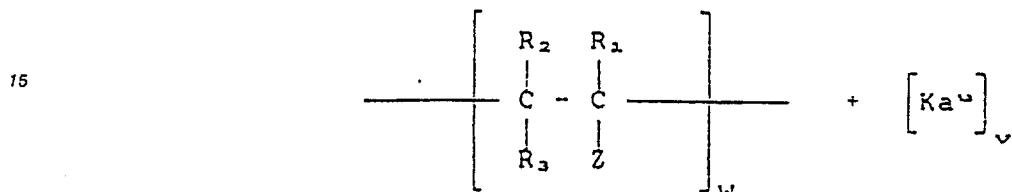
R₅ und R₆ = H

R₇ = H oder -CH₃

R_8 und R_9 = H ist, und
der amphotere anionische teilneutralisierte Polyelektrolyt, bei welchem die nicht neutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen, eine oder mehrere der Verbindungen aus der Gruppe der Verbindungen gemäß der vorgehenden allgemeinen Formel ist, wobei

5 a = 1 - 30 Mol.% und
b = 70 - 99 Mol.%
sind.

16. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß der anionische teilneutralisierte Polyelektrolyt eine oder mehrere der Verbindungen aus der Gruppe der folgenden Verbindungen gemäß der folgenden allgemeinen Formel ist



eine saure Phosphorsäureester-Gruppe

R_1 = - H oder - CH_3

45 R_2 und R_3 = - H und/oder

- Alkyl und/oder

- Aryl

wobei R_2 oder R_3 auch Z sein kann, wenn



55 $u = + I$ und/oder $+ II$ und/oder $+ III$

Ka = Alkali- und/oder Erdalkali und/oder Erdmetallion

$w = 59$ bis 95 Mol.% pro Anzahl Z im Monomer

$v = 5$ bis 41 Mol.% geteilt durch u

$n = 1 - 12$, und bevorzugt

eine Mischung aus einem oder mehreren der Homo- und/oder Copolymerisate von Verbindungen gemäß der vorstehenden Formel ist.

17. Wäßrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche.

5 dadurch gekennzeichnet,
daß der anionische teilneutralisierte Polyelektrolyt ein homo-und/oder copolymerer und der amphotere anionische teilneutralisierte Polyelektrolyt, bei welchem die nichtneutralen Monomereinheiten überwiegend negative Ladungen tragen, je ein Carboxylgruppen- und/oder Sulfonsäuregruppen- und/oder saure Phosphorsäureestergruppen enthaltender Polyelektrolyt ist, wobei

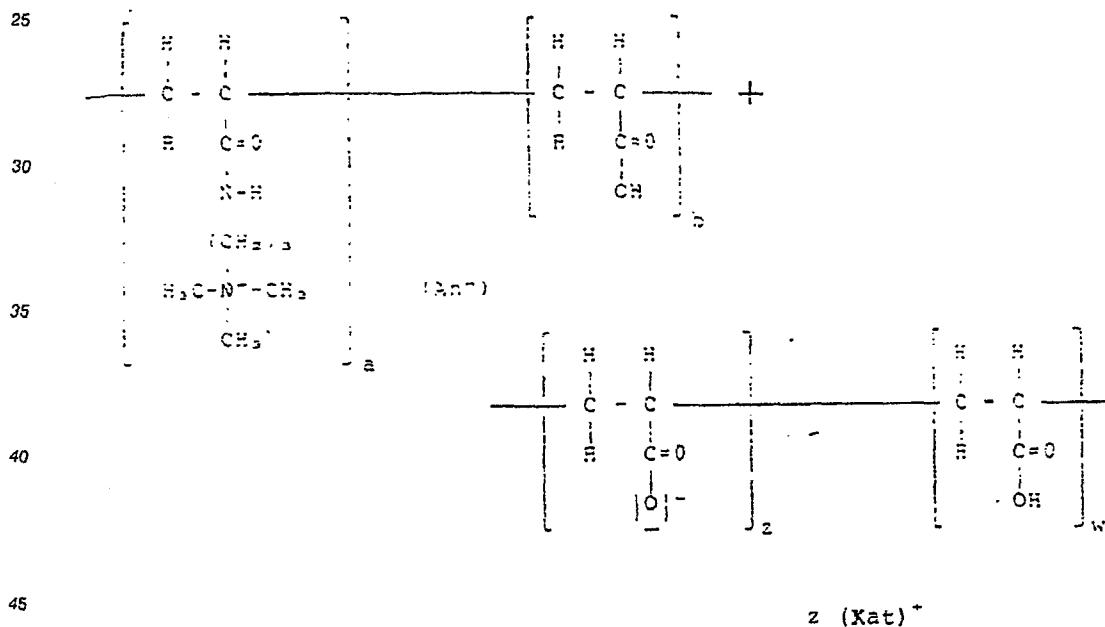
10 der teilneutralisierte anionische Polyelektrolyt eine teilneutralisierte Polyacrylsäure und/oder eine teilneutralisierte Polymethacrylsäure und/oder ein teilneutralisiertes Copolymer aus diesen ist, und bevorzugt beim anionischen teilneutralisierten Polyelektrolyten und beim amphoteren anionischen teilneutralisierten Polyelektrolyten nur ein statistischer Teil der Säuregruppen mit einem ein-und/oder mehrwertigen Kation neutralisiert ist, wobei

15 als Kationen Alkali- und/oder Erdalkali- und/oder Erdmetallkationen und/oder Amine und/oder Alkanolamine und/oder quaternäre Ammonium-Kationen verwendet werden, bevorzugt Na^+ und/oder K^+ und/oder Li^+ und/oder Ca^{2+} und/oder Mg^{2+} und/oder Sr^{2+} .

18. Wäßrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche.

dadurch gekennzeichnet,

20 daß das Dispergiermittel eine Mischung gemäß den allgemeinen Formeln des Anspruchs 14 und/oder des Anspruchs 15 und des Anspruchs 16 ist oder
daß das Dispergiermittel eine Mischung gemäß der folgenden allgemeinen Formel ist



wobei

$(\text{Kat})^+$ = Alkali- und/oder Erdalkali- und/oder Erdmetallkationen und/oder Amine und/oder Alkanolamine und/oder quaternäre Ammonium-Kationen

$(\text{An})^-$ = Chlorid und/oder Bromid und/oder Jodid und/oder HSO_4^- und/oder CH_3SO_4^- und/oder Nitrit sein kann und

$a = 60 - 99$ Mol.-%

$b = 1 - 40$ Mol.-%

55 $z = 1 - 70$ Mol.-%

$w = 30 - 99$ Mol.-%, oder

$(\text{Kat})^+$ = Alkali- und/oder Erdalkalikationen

$(\text{An})^-$ = Chlorid und/oder Bromid und/oder Jodid und/oder HSO_4^- und/oder CH_3SO_4^- und/oder Nitrit sein

kann und

a = 80 - 98 Mol.%
 b = 2 - 20 Mol.%
 z = 2 - 50 Mol.%

5 w = 50 - 98 Mol.%, oder
 (Kat)⁺ = Na⁺ und/oder K⁺ und/oder Li⁺ und/oder NH₄⁺ und/oder Ca²⁺ und/oder Mg²⁺ und/oder Sr²⁺
 (An)⁻ = Chlorid und/oder Bromid und/oder Jodid und/oder HSO₄⁻ und/oder CH₃SO₄⁻ und/oder Nitrit sein
 kann und

a = 85 - 97 Mol.%

10 b = 3 - 15 Mol.%
 z = 3 - 30 Mol.%
 w = 70 - 97 Mol.%, oder
 (Kat)⁺ = Alkalion
 (An)⁻ = Halogenidion

15 a = 90 - 96 Mol.%
 b = 4 - 10 Mol.%
 z = 4 - 20 Mol.%
 w = 80 - 96 Mol.%, oder
 (Kat)⁺ = Na⁺

20 (An)⁻ = Cl⁻
 a = 95 Mol.%
 b = 5 Mol.%
 z = 5 Mol.%
 w = 95 Mol.%, wobei

25 der anionische Polyelektrolyt und/oder der amphotere anionische Polyelektrolyt mit Alkali-, und/oder Erdalkali und/oder Erdmetall-Kationen und/oder Aminen und/oder Alkanolaminen und/oder quartären Ammonium-Kationen, insbesondere mit Na⁺, teilneutralisiert ist.

19. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

30 daß beim anionischen Polyelektrolyten und/oder beim amphoteren anionischen Polyelektrolyten, jeweils bevorzugter werdend, 1 bis 70 Mol.% oder 2 - 60 Mol.% oder 3 - 30 Mol.% oder 5 Mol.% der Säuregruppen neutralisiert sind, wobei die spezifische Viskosität "Eta" des teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyten und/oder des amphoteren anionischen Polyelektrolyten in der Mischung mit dem kationischen und/oder dem amphoteren kationischen Polyelektrolyten, gemessen in der vollen Salzform, zwischen 0,2 und 1,0, oder zwischen 0,35 und 0,6 oder 0,55 beträgt und der Polymerisationsgrad des kationischen Polyelektrolyten und/oder des amphoteren kationischen Polyelektrolyten in der Mischung mit dem teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyten und/oder dem amphoteren anionischen teilneutralisierten Polyelektrolyten, gemessen über die Grenzviskosität, im Bereich von 5 ml/g

35 bis 50 ml/g, oder im Bereich von 15 ml/g bis 40 ml/g oder im Bereich von 25 ml/g bis 35 ml/g liegt und die Grenzviskosität der in der wässrigen Suspension verwendeten kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyten im Bereich zwischen 9,2 ml/g und 48,5 ml/g oder zwischen 16,2 ml/g und 31,2 ml/g liegt.

20. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

40 daß die Dispergiermittelmischung, eweils bevorzugter werdend, aus 70 - 98 Gew.% kationischem Polyelektrolyt und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyt und 2 - 30 Gew.% anionischem teilneutralisierten Polyelektrolyt und/oder amphoteren teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyt oder aus

45 75 - 95 Gew.% kationischem Polyelektrolyt und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyt und 5 - 25 Gew.% anionischem teilneutralisierten Polyelektrolyt und/oder amphoteren teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyt oder aus 80 - 90 Gew.% kationischem Polyelektrolyt und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyt und 10 - 20 Gew.% anionischem teilneutralisierten Polyelektrolyt und/oder amphoteren teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyt oder aus

50 80 Gew.% kationischem Polyelektrolyt und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyt und 20 Gew.% anionischem teilneutralisierten Polyelektrolyt und/oder amphoteren teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyt oder aus

90 Gew.% kationischem Polyelektrolyt und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyt und 10 Gew.% anionischem teilneutralisierten Polyelektrolyt und/oder amphoteren teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyt besteht, wobei das Mischungsverhältnis von kationischem Polyelektrolyt zu amphoteren kationischen Polyelektrolyt in der Mischung mit dem teilneutralisierten anionischen und/oder dem teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyt 0 - 100 Gew.% oder 0-30 Gew.% oder 0-20 Gew.% kationischer Polyelektrolyt und 100 - 0 Gew.% oder 70 - 100 Gew.% oder 80 - 100 Gew.% amphoteren kationischer Polyelektrolyt ist, oder 0 Gew.% kationischer Polyelektrolyt und 100 Gew.% amphoteren kationischer Polyelektrolyt ist.

5 21. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die molare Zusammensetzung der einzelnen Komponenten im teilneutralisierten anionischen Polyelektrolyten in der Mischung mit dem kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyten zwischen 0 Mol.% bis 100 Mol.% Acrylsäure und 100 Mol.% bis 0 Mol.% anderer Monomere liegt, wobei die anderen Monomere carboxylgruppenhaltig und/oder sulfonsäuregruppenhaltig und/oder saure phosphorsäureestergruppenhaltig sind, und die molare Zusammensetzung der einzelnen Komponenten im teilneutralisierten anionischen amphoteren Polyelektrolyten in der Mischung mit dem kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyten zwischen 0 Mol.% bis 99 Mol.% Acrylsäure und 100 % bis 1 Mol.% anderer Monomere liegt, wobei die anderen Monomere carboxylgruppenhaltig und/oder sulfonsäuregruppenhaltig oder saure phosphorsäureestergruppenhaltig und/oder eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel des Anspruchs 14 sind.

10 22. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß je bevorzugter werdend 2 - 80 Mol.% oder 3 - 70 Mol.% oder 3-39 Mol.% oder 3-35 Mol.% oder 3-30 Mol.% oder 3 - 10 Mol.% der Säuregruppen des anionischen Polyelektrolyten neutralisiert sind, wobei der anionische Polyelektrolyt insbesondere eine teilneutralisierte Acrylsäure ist.

15 23. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Mineralien bzw. Füllstoffe bzw. Pigmente Elemente aus der zweiten und/oder dritten Hauptgruppe und/oder aus der vierten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthalten, wobei calcium- und/oder siliziumhaltige und/oder aluminiumhaltige und/oder titanhaltige Mineralien und/oder Füllstoffe und/oder Pigmente verwendet werden, wobei calciumcarbonathaltige Mineralien und/oder Füllstoffe und/oder Pigmente, insbesondere natürliches Calciumcarbonat und/oder präzipitiertes Calciumcarbonat und/oder Marmor und/oder Kreide und/oder Dolomit und/oder dolomithaltiges Calciumcarbonat bevorzugt sind.

20 24. Wässrige Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie, jeweils bevorzugter werden, besteht aus 97,0 Gew.% bis 99,89 Gew.% oder 98,5 Gew.% - 99,8 Gew.% oder 99,2 Gew.% bis 99,65 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und 0,11 Gew.% - 3,0 Gew.% oder 0,2 Gew.% bis 1,5 Gew.% oder 0,35 Gew.% bis 0,8 Gew.% einer Mischung aus kationischem und/oder amphoteren kationischen und teilneutralisiertem anionischen und/oder teilneutralisiertem amphoteren anionischen Polyelektrolyt, bei einem Feststoffgehalt von 60 - 80 Gew.% oder 60 - 75 Gew.% oder 60 - 70 Gew.%, bezogen auf daß trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment, oder daß sie besteht aus 99,6 Gew.% bzw. 99,05 Gew.% bzw. 99,1 Gew.% Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten und Wasser und 0,4 Gew. bzw. 0,95 Gew.% bzw. 0,9 Gew.% einer Mischung aus kationischem und/oder amphoteren kationischen und teilneutralisiertem anionischen und/oder teilneutralisiertem amphoteren anionischen Polyelektrolyt, bei einem Feststoffgehalt von 67 Gew.% bzw. 67 Gew.% bzw. 60 Gew.%, bezogen auf daß trockene Mineral bzw. den trockenen Füllstoff bzw. das trockene Pigment, bei einer Kornverteilung, so daß 60 Gew.% bzw. 70 Gew.% bzw. 90 Gew.% der Teilchen einen äquivalent sphärischen Durchmesser < 2 μm aufweisen.

25 25. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Suspension (Slurry) insbesondere nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- a) eine wäßrige Suspension von Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten wird zusammen mit einer Dispergier- und Mahlhilfsmittelmischung insbesondere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 24 naßvermahlen, wobei
- 5 b) ein Teil des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyten vor der Vermahlung und
- c) ein Teil des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyten während der Vermahlung und/oder
- d) ein Teil des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyten nach der Vermahlung,
- 10 e) und der kationische und/oder amphotere kationische Polyelektrolyt vollständig vor der Vermahlung oder nur
- f) ein Teil des kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyten vor der Vermahlung und
- g) ein Teil des kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyten während der Vermahlung und/oder
- 15 h) ein Teil des kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyten nach der Vermahlung hinzugegeben werden.

26. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Suspension von Füllstoffen nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet,
daß

- 20 a) 10 - 90 Gew.% bzw. 20 - 40 Gew.% bzw. 25 - 35 Gew.% bzw. 30 Gew.% des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyten vor der Vermahlung und
- b) 10 - 90 Gew.% bzw. 60 - 80 Gew.% bzw. 65 - 75 Gew.% bzw. 70 Gew.% des teilneutralisierten anionischen und/ oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyten während der Vermahlung und/oder
- 25 c) 0 - 80 Gew.% bzw. 0 - 20 Gew.% bzw. 0 - 10 Gew.% des teilneutralisierten anionischen und/oder teilneutralisierten amphoteren anionischen Polyelektrolyten nach der Vermahlung, und
- d) 50 - 100 Gew.% bzw. 50 - 100 Gew.% bzw. 70 - 100 Gew.% bzw. 100 Gew.% des kationischen und/oder kationischen amphoteren Polyelektrolyten vor der Vermahlung und
- e) 0 - 50 Gew.% bzw. 0 - 50 Gew.% bzw. 0 - 30 Gew.% des kationischen und/oder kationischen
- 30 amphoteren Polyelektrolyten während der Vermahlung und/oder
- f) 0 - 50 Gew.% bzw. 0 - 50 Gew.% bzw. 0 - 30 Gew.% des kationischen und/oder amphoteren kationischen Polyelektrolyten nach der Vermahlung zugegeben werden.

27. Verwendung der wäßrigen Suspension von Mineralien und/oder Füllstoffen und/oder Pigmenten nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche bei der Papierherstellung bzw. in der Papiererzeugung, weiterhin zur Oberflächenbehandlung (Pigmentierung) der Papieroberfläche in der Leimpresse der Papiermaschine und

35 in der Papierstreicherei, bevorzugt im Vorstrich bzw. im Deckstrich bei der Papierstreicherei, im Holzschliff zur Störstoffbekämpfung, im Streichereiausschuß zur Störstoffbekämpfung (Pitchkontrolle), im Kreislaufwas-

40 ser der Papiermaschine zur CSB-Erniedrigung (chemischer Sauerstoffbedarf-Erniedrigung), in der Kläranlage zur Abwasserbehandlung, zur Vorflockung anionisch stabilisierter Pigment- und/oder Mineral- und/oder Füllstoff-Suspensionen in der Papiererzeugung bzw. zur Vorflockung (Immobilisierung) von Streichfarben in der Streicherei.